CONTRACT SERIAL NO.
23440-9-9221-01-SS

CONTRACTOR: UNIV. OF SHERBROOKE

FINAL REPORT

SYNTHESE DES POUDRES ULTRAFINES DE CARBURE DE SILICIUM PAR PLASMAS

"PLASMA SYNTHESIS OF ULTRAFINE SILICON CARBIDE POWDERS"

BY

PROFESSOR MAHER I. BOULOS
PLASMA TECHNOLOGY RESEARCH CENTER
UNIVERSITY OF SHERBROOKE
SHERBROOKE (QUEBEC), J1K 2R1

SUBMITTED TO

DR. S. A.MIKHAIL
ENERGY MINES AND RESOURCES
555 BOOTH STREET
OTTAWA (ONTARIO), K1A 0G1

Completed under the terms of the contract agreement DSS 052 SS 23440-9-9221 for the period April 1st ,1990 - January 15th, 1992.

EXECUTIVE SUMMARY

This report describe the work carried out under the terms of this contract over the period April 1st, 1990 - January 15th, 1992. Details of the study are described in the enclosed, Ph.D. Thesis of Dr. Claude Laflamme which provides a complete account of the different stages of the investigation , reactor design and the characteristics of the silicon carbide powder obtained under different operating conditions.

As described in our research proposal of march 1990, the objectives of this stage of the investigation was to optimize the design of the plasma reactor used, initiate the study of the sintering properties of the powders obtained and carry out a systematic study of the effect of the different process parameter on the quality of the powder obtained.

In an attempt to strengthen the scientific base of the study, for further development and scale up of the process, a seperate investigation was also included of thermodynamic equilibrium composition and chemical kinetics of the reactions involved.

The work carried out in each of these aeras and the principal conclusions can be summarized as follows:

THEORETICAL STUDY

This involved both thermodynamic equilibrium calculations for the Si-C-H, Si-C-H-O, Si-C-H-O-Ar and Si-C-H-O-N systems and the development of a kinetic model for the different chemical reaction routes involved. Details of the calculation procedures and the results obtained are given in chapter 3 of the thesis.

The equilibrium calculations were carried out using Gibb's free energy minimization scheme for close to 100 chemical species at atmospheric pressure over the temperature range 500 to 4 000 K. The results showed that silicon carbide is a stable in the solid state at temperatures below 2 800 K . A temperature between 1 700 K and 2 800 K, the formation of SiC is predominant even in the presence of oxygen or nitrogen as long as sufficient amounts of carbon are present in the mixture. Below 1 700 K, the presence of oxygen or nitrogen in the reaction volume favors the formation of SiO_2 or Si_3N_4 respectively.

The results of the equilibrium calculations also demonstrate the inability of hydrogen at high temperature to reduce silica. On the other hand, the presence of methane in the reaction mixture results in the formation of free carbon at temperature above 1 000 K which is effective for the reduction of silica or the direct carburization of elemental silicon.

Based on a comparison of the equilibrium composition of the different reaction systems considered, it appears that the Si-C-H system offers the most favorable conditions for the formation of pure silicon carbide which represents the stable phase over a which temperature range as long as the C/Si ratio is kept equal or higher than unity.

The kinetic study demonstrated on the other hand that the reaction between silicon vapors and methane passes through an initial step involving the condensation of the silicon vapors into a fine aerosol of liquid droplets at temperatures between 2 400 K and 2 600 K. These react in turn with the methane in the vapor phase leading to the formation of the ultrafine silicone carbide solid particles. The results of the kinetic model also show that for a stociometric mixture of silicone and methane at atmospheric pressure and 2 400 K, the thermodynamic equilibrium composition is reached in less than 0.2 seconds.

At higher temperatures (above 2 400K) the pyrolytic decomposition of methane is accelerated giving rise to the formation of free carbon accompanied by a corresponding

reduction of the concentration of methane in the vapor phase. This results in an overall reduction of the rate of formation of SiC. In certain cases an intermediate equilibrium state is observed which coincides with the maximum in the formation of free carbon.

It is also observed from the kinetic study that a methane rich mixture gives rise to shorter reaction time though the excess methane results in the formation of free carbon which remains in the equilibrium composition at temperatures between 2 400 K and 2 600 K. The presence of excess hydrogen, on the other hand reduces the decomposition of the hydrocarbon and the formation of free carbon.

EXPERIMENTAL STUDY

The first stage of the experimental study was dedicated to the design and development of a new, high efficiency, reaction system. The design is based on the use of a rotary plasma heated reactor for the vaporization of elemental silicon, followed by the quench of the formed vapors using pure methane or an Ar/CH_4 mixture. The formed Si/C/SiC aerosol was then collected in a venture scrubber followed by a filter / demister using a liquid hydrocarbon as a scrubbing fluid.

Special attention was given to the design of the rotary plasma reactor for which details of its design and performance evaluation are given in chapter 5 of the thesis. The principal factors of the adopted design lies in the ability to operate with a continous feed of the silicon powder which is deposited on the walls of the rotating graphite crucible (500 rpm). As the silicon is exposed to a relatively high heat flux from the central plasma jet, it is molten and vaporized. The formed silicon vapors emerge from the rotary crucible with the plasma gas through a central exit port leading it to the quench and powder collection chambers.

As indicated by the reported data, this reactor design was successfully tested at power levels up to 30 kW in continuous operation. The same concept is presently being further

objectives being to overcome some of the difficulties meet during the present study caused by the formation of deposits on the stationary parts of the reactor which eventually interfered with the rotation of the crucible and prevented its operation for.periods longer than 30 minutes.

The developed experimental reactor was never the less quite reliable and allowed the control of the operating parameters over a wide range of conditions. The systematic study that followed was accordingly carried out to determine the influence of the following parameters over the ranges indicated.

plasma power	(kW)	19 to 26
plasma gas flow rate (N_2)	(slpm)	11 to 16 (Ar) + 7 to 16
quench gas flow rate	(slpm)	2 to 6 (CH_4) + 4 (Ar)
powder carrier gas flow rate	(slpm)	4 (Ar)
silicon powder feed rate	(g/min)	2.5 to 3.6

At the end of each run, the powder produced was collected from the different sections of the system (quench section, venture scrubber and filter) in the form of a slurry. This was subject to either centrifugation or filtration followed by drying at 100°c in order to obtain the final product in dry powder form. The quality of the powder was evaluated in terms of the following parameters. Details of the experimental techniques used are given in chapter 4 of the thesis.

- Chemical composition - thermagravimetric analysis (Si, C and SiC)
- Crystal structure - X-ray diffraction (α-SiC or β-SiC)
- Specific surface area - BET
- Particle size and morphology - TEM

The results show that in general, the powder obtained contained more than 50% w β-SiC. The balance being α-SiC. The presence of free Si and C was also detected depending on the operating conditions. The free carbon content of the powder was typically below 10% w though in the best cases values down to 0.3% free carbon were reported. Those, however, were generally associated with high free silicon content of the powder (up to 30% w). In near optimal conditions each of the free silicon and carbon content of the powder could be kept between 5% and 9% w.

In all cases, the powder was ultrafine with a specific surface area in the range of 15 to 60 m^2/g and an average particle diameter less than 100 nm.

Detailed analysis of the powder using EDX techniques revealed that any impurities in the original silicon powder such as Fe, Na, Ca are proportionally found in the final powder. However, the addition of nitrogen in the plasma gas (up to 50% vol) did not favor the formation of silicon nitride.

The final phase of the study which is still in progress involves the investigations of the sintering properties of the powders and the influence of the presence of various dopants on the properties of the sintered parts obtained. Within the frame work of the present study, (1990-92), a complete glove box system equipped with a powder heat treatment oven, 20 ton cold press and a high temperature sintering furnace that could reach up to 2100 ^oC under a pressure of 5.tons was designed and constructed. We did not have, however, sufficient time for its complete testing and use with the plasma produced powders in order to evaluate its sintering properties. This will be completed in the context of the Ph. D. thesis of Mr. Guo who is presently working on this subject.

UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE
Faculté des sciences appliquées
Département de génie chimique

CONTRACT SERIAL NO.
23440-9-9221-01-SS

CONTRACTOR: UNIV. OF SHERBROOKE

SYNTHÈSE DE POUDRES ULTRAFINES DE CARBURE DE SILICIUM DANS UN RÉACTEUR À PLASMA À COURANT CONTINU

Thèse de doctorat es sciences appliquées
Spécialité: génie chimique

Claude B. LAFLAMME

174 pp
(2 pts)

Sherbrooke (Québec), CANADA

août 1991 / Feb 92

MICROMEDIA

À ma mère

© Claude B. LAFLAMME

RESUMÉ

La technologie des plasmas est proposée pour la synthèse de poudres submicroniques de carbure de silicium. La silice, le tétrachlorure de silicium et le silicium métallique ont été proposés comme précurseurs et le choix s'est porté sur le silicium métallique suite à une étude d'équilibres thermodynamiques et à une modélisation cinétique. Une poudre de silicium est évaporée grâce aux forts taux de chauffage d'un jet de plasma à courant continu. La vapeur est ensuite carburée par du méthane à une température supérieure à 2400 K. Les hauts taux de trempe associés à cette technologie condensent les vapeurs en particules nanométriques.

Une attention particulière a été portée sur les techniques de caractérisation des poudres. Celles-ci sont essentielles pour observer l'influence des paramètres d'opération sur la pureté et la morphologie des poudres synthétisées. La caractérisation des poudres est réalisée en utilisant la diffraction rayons X, l'analyse thermogravimétrique, la spectroscopie de dispersion d'énergie rayons X, la mesure de la surface spécifique des poudres par la technique BET et l'examen morphologique par microscopie électronique à transmission.

Différentes conceptions de réacteurs à plasma ont été considérées. Les conceptions préliminaires ont traité de l'évaporation d'une poudre de silicium en vol dans un plasma à courant continu puis de l'évaporation d'un cylindre composite d'un mélange de silicium métallique et de carbone, lesquelles ont mené à l'élaboration d'un réacteur cylindrique à paroi rotative. Ce dernier offre le plus grand potentiel dans l'optique d'un procédé opéré en continu permettant d'obtenir dans les poudres au delà de 95% du silicium lié en SiC en contrôlant adéquatement les conditions d'opération.

Les poudres de carbure de silicium produites par ce procédé se composent d'un mélange de β-SiC et de α-SiC(2H). Du silicium libre venant d'une carburation incomplète du silicium métallique de départ, de même que du carbone pyrolytique venant d'une décomposition du méthane, contaminent les poudres. Un excès de méthane, une pression d'opération au moins égale à la pression atmosphérique et une forte puissance générée par le plasma constituent des conditions favorables pour la formation du carbure de silicium. En général, les poudres obtenues ont une surface spécifique supérieure à 30 m^2/g, ce qui correspond à un diamètre moyen des particules inférieur à 70 nm.

REMERCIEMENTS

Je remercie Énergie, Mines et Ressources Canada pour son support financier et particulièrement Dr. Shaheer A. Mikhail pour l'intérêt porté dans la synthèse du carbure de silicium en milieu plasmagène. Je remercie le FCAR pour le support financier dont j'ai bénéficié durant les trois années de ce programme de doctorat.

Je remercie également Dr. Maher I. Boulos et Dr. Jerzy W. Jurewicz pour leur supervision et leur collaboration dans ce projet.

Je remercie personnellement Serge Gagnon, Marc Couture et Gérard Bédard pour leur inestimable support technique.

Je n'oublirai jamais le grand plaisir que j'ai eu à côtoyer de bons amis avec qui j'ai fait un bout de chemin à l'Université de Sherbrooke durant ce programme d'étude. Par ordre d'apparition: Gil Garnier, Gervais Soucy, Serge Gagnon, Michèle Nadeau, Camille Lemire, Patrick Gougeon, Benoît Robitaille, Nathalie Brousseau et Olivier Armbruster.

TABLE DES MATIÈRES

1. INTRODUCTION 1
1.1 Le carbure de silicium 1
1.2 Polytypisme du carbure de silicium 1
1.3 Propriétés physiques 2
1.4 Utilisations 5
1.5 Objectifs de l'étude 6

2. ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE DES PROCÉDÉS DE SYNTHÈSE DU SiC 8
2.1 Procédé conventionnel (ACHESON) 8
2.2 Carbothermie de la silice dans un réacteur rotatif 9
2.3 Autres procédés 10
2.3.1 Carburation du silane 10
2.3.2 Carburation du tétrachlorosilane 12
2.3.3 Pyrolyse d'organosilanes 13
2.3.4 Réduction carbothermique de la silice 16
2.3.5 Carburation directe du silicium 17
2.4 Sommaire de l'étude bibliographique 18

3. ÉTUDE THÉORIQUE 20
3.1 Calcul d'équilibres thermodynamiques 20
3.1.1 Introduction 20
3.1.2 Technique de calcul 21
3.1.3 Sources de données 21
3.1.4 Résultats 24
a) Réduction carbothermique de la silice 24
b) Carburation du tétrachlorosilane 26
c) Carburation directe du silicium 28
3.2 Modélisation cinétique 32
3.2.1 Introduction 32
3.2.2 Estimation des vitesses spécifiques de réaction 32
a) Paramètres de l'équation d'Arrhénius d'après la nature de la réaction 33
b) Utilisation de la constante d'équilibre 33
c) Théorie des collisions 34
d) Théorie de l'état de transition 35

3.2.3 Développement d'une approche d'estimation semi-empirique 38
a) Cas des réactions unimoléculaires impliquant une destruction d'un lien simple.. 40
b) Cas des réactions bimoléculaires impliquant une destruction et/ou une recombinaison d'un lien simple 45
c) Cas des réactions impliquant une destruction et/ou une recombinaison d'un lien multiple 53
d) Récapitulation des résultats de l'approche semi-empirique 56
3.2.4 Cinétique du système Si(v)-CH_4 57
a) Description du modèle 58
b) Technique de calcul 59
c) Résultats 62

4. ÉTUDE EXPÉRIMENTALE 68
4.1 Système réactionnel 68
4.2 Montage expérimental 68
4.2.1 Source de plasma 68
4.2.2 Alimentation des réactifs 69
4.2.3 Zone d'évaporation 71
4.2.4 Condensation et récupération des produits 71
4.2.5 Unités connexes au montage 73
4.3 Caractérisation des poudres 73
4.3.1 Diffraction rayons X 74
a) Analyse qualitative 76
b) Analyse quantitative 80
c) Quantification du carbone pyrolytique 88
4.3.2 Analyse thermogravimétrique 89
4.3.3 Couplage des analyses quantitatives partielles 92
4.3.4 Microscopie électronique 92
4.3.5 Mesure de surface spécifique 94
4.3.6 Estimation du diamètre moyen des particules 94

5. RÉSULTATS ET DISCUSSION 97
5.1 Introduction 97
5.2 Essais préliminaires 98
5.2.1 Évaporation d'une poudre de silicium en vol 98
a) Description du réacteur 98
b) Résultats 99

5.2.2 Évaporation d'un cylindre de silicium 103
a) Description du réacteur 103
b) Mise en œuvre du cylindre 103
c) Résultats 105
5.3 Réacteur rotatif de vaporisation du silicium 113
5.3.1 Description du réacteur 113
5.3.2 Détermination de la vitesse de rotation du réacteur 115
5.3.3 Forme du film liquide observé dans le creuset 119
5.3.4 Résultats 120
5.3.5 Capacité maximale d'alimentation du réacteur en poudre de silicium 132
5.3.6 Optimisation des performances du réacteur rotatif 134

CONCLUSION 137

LISTE DES SYMBOLES 140

BIBLIOGRAPHIE 144

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1	Orientations possibles des couches de tétrahèdres	2
Figure 2.1	Coupes d'un fourneau ACHESON avant réaction	8
Figure 2.2	Schéma d'un réacteur rotatif en graphite chauffé ohmiquement	9
Figure 3.1	Équilibre thermodynamique du système Si-C-H-O-Ar à 101,3 *kPa*. Rapports molaires: CH_4/SiO_2=3,0, Ar/SiO_2=10,0	24
Figure 3.2	Équilibre thermodynamique du système Si-C-H-O-Ar à 101,3 *kPa*. Rapports molaires: CH_4/SiO_2=4,5, Ar/SiO_2=10,0	24
Figure 3.3	Équilibre thermodynamique du système Si-C-H-O à 101,3 *kPa*. Rapports molaires: CH_4/SiO_2=3,0, H_2/SiO_2=10,0	25
Figure 3.4	Équilibre thermodynamique du système Si-C-H-O-N à 101,3 *kPa*. Rapports molaires: CH_4/SiO_2=3,0, N_2/SiO_2=10,0	26
Figure 3.5	Équilibre thermodynamique du système Si-C-H-Cl-Ar à 101,3 *kPa*. Rapports molaires: $CH_4/SiCl_4$=1,0, $Ar/SiCl_4$=10,0	27
Figure 3.6	Équilibre thermodynamique du système Si-C-H-Cl à 101,3 *kPa*. Rapports molaires: $CH_4/SiCl_4$=1,0, $H_2/SiCl_4$=10,0	27
Figure 3.7	Équilibre thermodynamique du système Si-C-H-Ar à 101,3 *kPa*. Rapports molaires: CH_4/Si=1,0, Ar/Si=10,0	28
Figure 3.8	Équilibre thermodynamique du système Si-C-H-Ar à 101,3 *kPa*. Rapports molaires: CH_4/Si=1,5, Ar/Si=10,0	29
Figure 3.9	Équilibre thermodynamique du système Si-C-H à 101,3 *kPa*. Rapports molaires: CH_4/Si=1,0, H_2/Si=10,0	29
Figure 3.10	Équilibre thermodynamique du système Si-C-H à 101,3 *kPa*. Rapports molaires: CH_4/Si=1,5, H_2/Si=10,0	30
Figure 3.11	Équilibre thermodynamique du système Si-C-H-N à 101,3 *kPa*. Rapports molaires: CH_4/Si=1,0, N_2/Si=10,0	31
Figure 3.12	Équilibre thermodynamique du système Si-C-H-N à 101,3 *kPa*. Rapports molaires: CH_4/Si=1,5, N_2/Si=10,0	31

Figure 3.13 Variation de l'énergie libre durant une réaction chimique 36

Figure 3.14 Vitesses spécifiques de la réaction unimoléculaire de décomposition du méthane 42

Figure 3.15 Vitesses spécifiques de la réaction unimoléculaire de décomposition de l'éthane 43

Figure 3.16 Vitesses spécifiques de la réaction unimoléculaire de décomposition du radical éthyle 43

Figure 3.17 Vitesses spécifiques de la réaction unimoléculaire de décomposition du radical vinyle 44

Figure 3.18 Vitesses spécifiques de la réaction unimoléculaire de décomposition du silane.. 44

Figure 3.19 Vitesses spécifiques de la réaction bimoléculaire de décomposition du méthane par l'hydrogène monoatomique 48

Figure 3.20 Vitesses spécifiques de la réaction bimoléculaire de décomposition de l'éthylène par l'hydrogène monoatomique 48

Figure 3.21 Vitesses spécifiques de la réaction bimoléculaire de décomposition de l'acétylène par l'hydrogène monoatomique 49

Figure 3.22 Vitesses spécifiques de la réaction bimoléculaire d'addition d'hydrogène sur l'acétylène 49

Figure 3.23 Vitesses spécifiques de la réaction bimoléculaire de décomposition du méthane par le radical hydroxyle 50

Figure 3.24 Vitesses spécifiques de la réaction bimoléculaire de décomposition de l'éthylène par le radical hydroxyle 50

Figure 3.25 Vitesses spécifiques de la réaction bimoléculaire d'oxydation de l'hydrogène.. 51

Figure 3.26 Vitesses spécifiques de la réaction bimoléculaire de décomposition de l'eau par l'oxygène monoatomique 51

Figure 3.27 Vitesses spécifiques de la réaction bimoléculaire de décomposition de l'ammoniac par l'hydrogène monoatomique 52

Figure 3.28 Vitesses spécifiques de la réaction bimoléculaire de décomposition du tétrachlorure de carbone par le chlore monoatomique 52

Figure 3.29 Vitesses spécifiques de la réaction bimoléculaire de décomposition du cyanure d'hydrogène par l'hydrogène monoatomique 53

Figure 3.30 Vitesses spécifiques de la réaction bimoléculaire de décomposition de l'oxygène par l'hydrogène monoatomique 55

Figure 3.31 Vitesses spécifiques de la réaction bimoléculaire de décomposition du dioxyde de carbone par l'hydrogène monoatomique 55

Figure 3.32 Vitesses spécifiques de la réaction bimoléculaire de décomposition du dioxyde de carbone par l'oxygène monoatomique 56

Figure 3.33 Fractions massiques en fonction du temps du système Si-C-H-Ar à 2400 *K* et 101,3 *kPa*. Rapports molaires initiaux: CH_4/Si(v)=1,0, Ar/Si(v)=10,0 63

Figure 3.34 Fractions massiques des espèces condensées du système Si-C-H-Ar en fonction du temps à 101,3 *kPa*. Rapports molaires initiaux: CH_4/Si(v)=1,0, Ar/Si(v)=10,0 64

Figure 3.35 Fractions massiques des espèces condensées du système Si-C-H-Ar en fonction du temps à 101,3 *kPa*. Rapports molaires initiaux: CH_4/Si(v)=1,5, Ar/Si(v)=10,0 65

Figure 3.36 Fractions massiques des espèces condensées du système Si-C-H en fonction du temps à 101,3 *kPa*. Rapports molaires initiaux: CH_4/Si(v)=1,0, H_2/Si(v)=10,0 66

Figure 3.37 Fractions massiques des espèces condensées du système Si-C-H en fonction du temps à 101,3 *kPa*. Rapports molaires initiaux: CH_4/Si(v)=1,5, H_2/Si(v)=10,0 66

Figure 4.1 Schéma-bloc du montage expérimental 69

Figure 4.2 Sondes utilisées pour l'alimentation pneumatique des poudres de silicium dans le réacteur à plasma. a) sonde à parois refroidies à l'eau. b) sonde double en alumine 70

Figure 4.3 Système de condensation et de collection des particules 72

Figure 4.4 Schéma du distributeur de poudre 74

Figure 4.5 Angle maximum et minimum que puisse avoir le faisceau rayons X par rapport au plan irradié 75

Figure 4.6 Spectrogramme de diffraction rayons X et plans de diffraction du silicium (SKF). Radiation CuKα 78

Figure 4.7 Spectrogramme de diffraction rayons X et plans de diffraction du carbone pyrolytique produit par décomposition du méthane par plasma. Radiation CuKα 78

Figure 4.8 Spectrogramme de diffraction rayons X et plans de diffraction du β-SiC(3C) (Johnson Matthey). Radiation CuKα 79

Figure 4.9 Spectrogramme de diffraction rayons X et plans de diffraction du α-SiC(6H) (Onoda Cement Co Ltd). Radiation CuKα 79

Figure 4.10 Position des pics du α-SiC de type 2H, 4H et 15R sur les spectrogrammes de diffraction rayons X et plans de diffraction correspondants. Radiation CuKα.. 80

Figure 4.11 Spectrogramme de diffraction rayons X d'un mélange de poudres Si, α-SiC, β-SiC et carbone pyrolytique. Radiation CuKα 83

Figure 4.12 Surfaces mesurées pour la détermination des intensités intégrées..... 85

Figure 4.13 Intensités des pics de diffraction à $2\theta = 28,8°$ et à $2\theta = 47,3°$ du silicium par rapport à celle du pic à $2\theta = 41,6°$ du β-SiC d'un mélange Si et β-SiC..... 88

Figure 4.14 Intensités des pics de diffraction à $2\theta = 26,4°$ du carbone libre par rapport à celle du pic à $2\theta = 41,6°$ du β-SiC d'un mélange de carbone pyrolytique et β-SiC 89

Figure 4.15 Variation de la masse par oxydation de poudres de β-SiC de différentes granulométries en fonction de la température..... 90

Figure 4.16 Variation de la masse d'un échantillon d'alumine contenant 10% en poids de carbone pyrolytique soumis à l'analyse thermogravimétrique 91

Figure 4.17 Variation de la masse d'échantillons de carbure de silicium soumis à l'analyse thermogravimétrique..... 91

Figure 4.18 Spectrogramme de dispersion d'énergie rayons X d'un échantillon étalon de silicium pur 94

Figure 4.19 Spectrogramme de diffraction rayons X du α-quartz pris comme référence. Radiation CuKα..... 96

Figure 5.1 Spectrogramme de dispersion d'énergie rayons X de la poudre de silicium SKF.. 98

Figure 5.2 Réacteur pour l'évaporation en vol d'une poudre de silicium..... 99

Figure 5.3 Spectrogramme de dispersion d'énergie rayons X de l'échantillon A13 101

Figure 5.4 Micrographie de la poudre A13 au microscope électronique à transmission.... 102

Figure 5.5 Forme du dépôt de silicium dans la zone d'évaporation..... 104

Figure 5.6 Réacteur pour l'évaporation d'un cylindre composite en silicium et carbone... 105

Figure 5.7 Spectrogrammes de diffraction rayons X obtenus pour les poudres de SiC synthétisées par évaporation d'un cylindre de silicium. Radiation CuKα 108

Figure 5.8 Micrographie de la poudre B102 au microscope électronique à transmission... 110

Figure 5.9 Micrographie de la poudre B104 au microscope électronique à transmission... 110

Figure 5.10 Profil du silicium observé après évaporation..... 111

Figure 5.11 Réacteur rotatif vertical pour l'évaporation en continu du silicium 114

Figure 5.12 Détails de l'ensemble du creuset en graphite..... 114

Figure 5.13 Système d'entrainement du réacteur rotatif 115

Figure 5.14 Comportement d'un liquide dans un cylindre en rotation 116

Figure 5.15 Volume d'un liquide dans un cylindre rotatif de 25 *mm* de rayon en fonction de la vitesse de rotation, de la hauteur du cylindre et de la dimension d'ouverture par le fond 118

Figure 5.16 Spectrogrammes de diffraction rayons X obtenus pour les poudres de SiC synthétisées dans le réacteur rotatif. Radiation CuKα..... 123

Figure 5.17 Géométries du tube central du réacteur rotatif..... 126

Figure 5.18 Micrographie de la poudre C3FR au microscope électronique à transmission.... 130

Figure 5.19 Micrographie de la poudre G4FR au microscope électronique à transmission.... 130

Figure 5.20 Spectrogramme de dispersion d'énergie rayons X sur l'échantillon C3FR..... 131

Figure 5.21 Spectrogramme de dispersion d'énergie rayons X sur l'échantillon G4FR 131

Figure 5.22 Taux théorique d'évaporation du silicium en fonction de la puissance énergétique disponible 133

Figure 5.23 Positionnements proposés du chalumeau à plasma à l'entrée du réacteur rotatif.. 136

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1	Agencement des plans tétrahédriques dans les formes les plus courantes du carbure de silicium	2
Tableau 1.2	Dureté de différents matériaux sur l'échelle de Mohs	3
Tableau 3.1	Provenance des données d'énergie libre de Gibbs de formation des espèces considérées dans les calculs d'équilibre	23
Tableau 3.2	Valeurs caractéristiques de facteurs préexponentiels et d'énergies d'activation d'après GOLDEN, 1973.	33
Tableau 3.3	Paramètres de l'équation (3.8) prélevés dans la littérature et paramètres de régression pour des réactions unimoléculaires et leurs réactions inverses - destruction/recombinaison de liens simples	41
Tableau 3.4	Paramètres de l'équation (3.8) prélevés dans la littérature et paramètres de régression pour des réactions bimoléculaires - destruction/recombinaison de liens simples	46
Tableau 3.5	Paramètres de l'équation (3.8) prélevés dans la littérature et paramètres de régression pour des réactions bimoléculaires - destruction/recombinaison de liens multiples	54
Tableau 3.6	Espèces considérées dans la modélisation cinétique	58
Tableau 3.7	Réactions réversibles considérées dans la modélisation cinétique	60
Tableau 4.1	Distances interplanaires, angles de diffraction (pour λ=0,15420 *nm*) et intensités relatives des pics de diffraction	77
Tableau 4.2	Densités, coefficients d'absorption massique et coefficients d'absorption linéaire à 298 *K* pour les espèces considérées. Radiation CuKα	81
Tableau 4.3	Identification des pics de diffraction du SiC soumis à l'étude	83
Tableau 4.4	Valeurs de la constante de l'équation (4.37) découlant de chacun des points expérimentaux obtenus avec les mélanges étalons Si et β-SiC	87
Tableau 4.5	Positions et largeurs angulaires des pics de référence du α-quartz entre 2θ = 20 et 50°	96
Tableau 5.1	Conditions d'opération des essais de la série préliminaire A: évaporation en vol d'une poudre de silicium	100

Tableau 5.2 Analyse des poudres de SiC des essais de la série préliminaire A: évaporation en vol d'une poudre de silicium 100

Tableau 5.3 Diamètres moyens des particules découlant des analyses de diffraction rayons X et des mesures de surface spécifique des essais de la série préliminaire A: évaporation en vol d'une poudre de silicium 102

Tableau 5.4 Mesures calorimétriques durant les essais de la série préliminaire A: évaporation en vol d'une poudre de silicium 104

Tableau 5.5 Conditions d'opération des essais de la série préliminaire B: évaporation d'un cylindre composite de silicium et carbone 106

Tableau 5.6 Analyse des poudres de SiC des essais de la série préliminaire B: évaporation d'un cylindre composite de silicium et carbone 107

Tableau 5.7 Diamètres moyens des particules découlant des analyses de diffraction rayons X et des mesures de surface spécifique des essais de la série préliminaire B: évaporation d'un cylindre composite de silicium et carbone 109

Tableau 5.8 Variation de la masse du cylindre durant les essais de la série préliminaire B: évaporation d'un cylindre composite de silicium et carbone 111

Tableau 5.9 Mesures calorimétriques durant les essais de la série préliminaire B: évaporation d'un cylindre composite de silicium et carbone 112

Tableau 5.10 Conditions d'opération des essais sur le réacteur rotatif - évaporation d'un cylindre composite de silicium et carbone 119

Tableau 5.11 Analyse des poudres de SiC des essais sur le réacteur rotatif - évaporation d'un cylindre composite de silicium et carbone 120

Tableau 5.12 Mesures calorimétriques sur le réacteur rotatif - évaporation d'un cylindre composite de silicium et carbone 121

Tableau 5.13 Conditions d'opération des essais sur le réacteur rotatif - alimentation continue d'une poudre de silicium 122

Tableau 5.14 Analyse des poudres de SiC des essais sur le réacteur rotatif - alimentation continue d'une poudre de silicium 124

Tableau 5.15 Récupération des produits dans les différentes parties du montage - réacteur rotatif, alimentation continue d'une poudre de silicium 125

Tableau 5.16 Diamètres moyens des particules découlant des analyses de diffraction rayons X et des mesures de surface spécifique des essais sur le réacteur rotatif - alimentation continue d'une poudre de silicium 129

Tableau 5.17 Mesures calorimétriques sur le réacteur rotatif - alimentation continue d'une poudre de silicium 132

Tableau 5.18 Potentiel d'ionisation des éléments cités dans le texte 135

1. INTRODUCTION

1.1 Le carbure de silicium

Le carbure de silicium a comme formule empirique: *SiC*, et se retrouve principalement sous forme cristalline, bien que la forme amorphe ait été rapportée [KATO *et al.*, 1980; GOLDFARB *et al.*, 1985]. La structure cristalline est tétrahédrique dans laquelle chaque atome de silicium est entouré de quatre atomes de carbone et chaque atome de carbone l'est de quatre atomes de silicium; sa stœchiométrie C/Si rigoureusement égale à l'unité.

Ce composé fait partie des céramiques nouvelles produites synthétiquement comme le nitrure de silicium, Si_3N_4, ou le carbure de tungstène, WC. Sa découverte date du dix-neuvième siècle. Bien que rare dans la nature, MOISSAN en a découvert en 1905 en Arizona en analysant un météorite du Cañon Diablo. Plus tard, on en a trouvé dans le Wyoming, à l'est de la Sibérie et en Tchécoslovaquie dans la région de la Bohème [VERMA *et al.*, 1966]. Ces dépôts ne sont pas purs et existent en petites quantités.

En minéralogie, le carbure de silicium naturel est connu sous le nom de *moissanite*. Pour le produit synthétisé, il peut apparaître sous le nom de *carborundum*, mot provenant de l'anglais par la fusion des mots "*carbon*" (matière du diamant) et "*corundum*" (corindon) puisqu'il a une dureté comprise entre ces deux matériaux. Cette dernière appelation est cependant enregistrée comme marque de commerce. En général, on utilise les appelations *carbure de silicium* ou *SiC* pour désigner ce matériau.

1.2 Polytypisme du carbure de silicium

Bien que la structure tétrahédrique qu'engendrent les liens covalents entre les atomes de carbone et de silicium est simple en soi (Si_4C ou SiC_4), l'empilement des couches de tétrahèdres dans le cristal selon l'axe cristallographique $\vec{c}$ peut se produire de façon parallèle (fig. 1.1a) ou antiparallèle (fig. 1.1b). Ainsi, l'alternance de couches successives, parallèle-parallèle parallèle-antiparallèle, mène à des différences structurales d'un cristal à l'autre qu'on appelle *polytypisme*; la combinaison possible des orientations des couches est infinie. Déjà en 1969, soixante-quatorze types cristallins ont été clairement identifiés [SHAFFER, 1969].

Néanmoins, on retrouve le carbure de silicium surtout sous l'une ou l'autre forme de seulement quatre types. Ces types courants du SiC appartiennent à deux des structures hexagonales possibles, le 4H et le 6H, à une des structures rhombohédriques, le 15R, et à l'unique structure cubique, le 3C. La forme hexagonale 2H, bien que plus rare, apparaît dans des procédés de synthèse en phase vapeur [VERMA *et al.*, 1966]. On appelle particulièrement le SiC cubique: β-SiC, car la position de ses atomes rappelle celle qui existe dans le zinc blende (β-ZnS). Tous les autres types du carbure de silicium se regroupent par opposition sous la dénomination α-SiC [KNIPPENBERG,

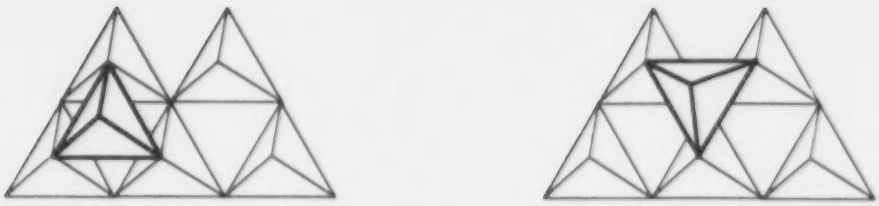

Figure 1.1 Orientations possibles des couches de tétrahèdres. a) parallèle, b) antiparallèle.

1963; SHAFFER, 1969]. En définissant arbitrairement par "A" une des orientations des tétrahèdres et par "B" l'orientation inverse, le tableau 1.1 donne les séquences des plans dans une cellule unitaire pour chacune de ces formes. Cette cellule se répète dans tout le cristal. Noter que seul le β-SiC(3C) a un agencement de plans ayant tous la même orientation.

TABLEAU 1.1 AGENCEMENT DES PLANS TETRAHÉDRIQUES DANS LES FORMES LES PLUS COURANTES DU CARBURE DE SILICIUM (voir texte).

phase cristalline	agencement des plans sur l'axe $\vec{c}$ (cellule unitaire)
β-SiC(3C)	AAA
α-SiC(2H)	AB
α-SiC(4H)	AABB
α-SiC(6H)	AAABBB
α-SiC(15R)	$(AAABB)_3$

1.3 Propriétés physiques

Le carbure de silicium a une densité théorique de 3217 kg/m^3. Cette densité est la même quelque soit la structure cristalline du composé [VERMA *et al.*, 1966].

Cette céramique est reconnue pour sa dureté. Sur l'échelle de Mohs où le diamant a la valeur 10,0 et le corindon a la valeur 9,0, le SiC se chiffre approximativement à 9,2, se situant dans la gamme des duretés des borures et des autres carbures (tableau 1.2).

TABLEAU 1.2 DURETÉ DE DIFFÉRENTS MATÉRIAUX SUR L'ÉCHELLE DE MOHS. Source: CRC, 1982

matériau	dureté (échelle de Mohs)
Cire à 273 *K*	0,2
Talc ($3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$)	1,0
Graphite (C)	1,0 - 2,0
Gypse ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$)	2,0
Or	2,5 - 3,0
Cuivre	2,5 - 3,0
Argent	2,5 - 4,0
Craie ($CaCO_3$)	3,0
Marbre	3,0 - 4,0
Fluorine (CaF_2)	4,0
Platine	4,0 - 4,5
Fer	4,0 - 5,0
Magnésie (MgO)	4,5
Apatite ($CaF_2 \cdot 3Ca_3(PO_4)_2$)	5,0
Acier	5,0 - 8,5
Dioxide de titane (TiO_2)	5,5 - 6,0
Feldspath ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$)	6,0
Quartz (SiO_2)	7,0
Topaz ($(AlF)_2SiO_4$)	8,0
Corindon (Al_2O_3)	9,0
Nitrure de titane (TiN)	9,0
Carbure de tungstène (WC)	9,0
Carbure de tantale (TaC)	9,0
Carbure de zirconium (ZrC)	9,0
Carbure de beryllium (Be_2C)	9,0 - 9,2
Carbure de titane (TiC)	9,0 - 9,2
Carbure de silicium (SiC)	9,2
Borure d'aluminium (AlB)	9,2 - 9,3
Carbure de bore (B_4C)	9,3
Diamant (C)	10,0

C'est un composé qui a une très grande stabilité thermique. À pression atmosphérique, son point de vaporisation se situe autour de 3100 *K* [KNIPPENBERG, 1963]. Il ne se liquéfie pas mais se décompose et se sublime à cette température. Bien que la structure cubique du carbure de silicium ait une meilleure stabilité thermodynamique à toutes températures que les autres types du SiC, avec une énergie libre de Gibbs inférieure d'environ 2 *kJ/mole*, on rapporte néanmoins une transformation irréversible du β-SiC en α-SiC au dessus de 2400 *K* [VERMA *et al.*, 1966] dû, le suppose-t-on, à

des processus d'évaporation-recondensation ou de diffusion [ADDAMIANO, 1973]. En fait, les types du α-SiC croissent autour de dislocations [VERMA *et al.*, 1966]; ils seraient initiés ou même stabilisés par des impuretés [BECKMANN, 1963]. L'affirmation faite sur l'instabilité du β-SiC au dessus de 2400 *K* est contredite après qu'on ait démontré la possibilité de faire croître du β-SiC dans du silicium liquide jusqu'à des températures atteignant son point de décomposition [SCACE *et al.*,1959].

Sa conductivité thermique est comparable à celle de certains métaux comme le fer ou le platine: à 298 *K*, k_{th}=89 *W/m K* pour le SiC, 81 *W/m K* pour le fer et 73 *W/m K* pour le platine [CRC, 1982]. Par ailleurs, il a un coefficient de dilatation thermique de $4{,}8\times10^{-6}\ K^{-1}$ entre 293 et 1773 *K* [TORTI *et al.*, 1973] tandis qu'il est de l'ordre de $12\times10^{-6}\ K^{-1}$ pour le fer [CRC, 1982], $8\times10^{-6}\ K^{-1}$ pour le quartz [PERRY, 1984] et $6\times10^{-6}\ K^{-1}$ pour le graphite [PERRY, 1984]. Combinant une bonne conductivité thermique et un faible coefficient de dilatation thermique, le carbure de silicium possède une bonne résistance aux chocs thermiques [VERMA *et al.*, 1966].

Ce matériau résiste à l'oxydation jusqu'à une température de près de 2000 *K* grâce à une mince couche de silice amorphe qui se forme sur sa surface. Au delà de 2000 *K*, cette protection n'existe plus et le SiC s'oxyde rapidement après que la couche de silice ait fondu. Il réagit avec le fluor à 573 *K* et avec le chlore au delà de 1173 *K* [KNIPPENBERG, 1963; VERMA *et al.*, 1966]. Il est très résistant aux acides, même à l'acide fluoridrique [VERMA *et al.*, 1966].

À cause du caractère covalent du cristal, le carbure de silicium est difficile à fritter [ANDO *et al.*, 1980; KURIAKOSE *et al.*, 1987]. De hautes températures et des additifs tels que le bore, l'aluminium, le carbone ou le beryllium sont nécessaires pour optimiser la densité du produit fini et atteindre les propriétés du matériau [TAKEDA *et al.*, 1986]. Néanmoins, si les particules de SiC sont ultrafines, la température de frittage peut être abaissée et les additifs, éliminés; ANDO *et al.*, 1980, parlent d'un diamètre des particules inférieur à 0,10 μ*m* et KURIAKOSE *et al.*, 1987, d'une surface spécifique supérieure à 14 m^2/g (correspondant à un diamètre sphérique équivalent de 0,13 μ*m*).

Au départ des études menées sur le frittage du carbure de silicium, les poudres submicroniques de β-SiC ont été préférées pour la fabrication de pièces céramiques de haute qualité [KURIAKOSE *et al.*, 1987]. Ce type cristallin a montré une aptitude à se fritter à plus basses températures qu'avec les modifications commerciales les plus courantes du α-SiC. De plus, l'on rapporte que la microstructure de la pièce résultante demeure fine et uniforme grâce à une croissance modérée des grains, contrairement aux observations faites avec le α-SiC [STROKE, 1981]. Récemment, on a découvert qu'une poudre de α-SiC est tout aussi frittable que le β-SiC en autant que la poudre soit ultrafine [RHODES *et al.*, 1989]. Au point de vue de la céramique avancée, il

n'y a pas d'avantage significatif dans l'utilisation de l'une ou l'autre modification du carbure de silicium de morphologie semblable. Par ailleurs, la technologie est suffisamment bien développée pour fritter les différents types cristallins à des densités acceptables.

1.4 Utilisations

Le carbure de silicium est caractérisé comme la plupart des autres carbures métalliques par son haut point dissociation, sa grande dureté, ses excellentes propriétés mécaniques ainsi que sa résistance à la corrosion et à l'usure à haute température.

Les applications les plus courantes qu'on en fait se situent dans le domaine de l'abrasion. En effet, les applications d'abrasion comptent pour 35% de l'usage du SiC [AULT *et al.*, 1990]. Ceci comprend les roues abrasives, les pâtes abrasives et le papier de verre pour lesquels la durabilité et la fiabilité sont des qualités recherchées.

Le carbure de silicium est un candidat sérieux parmi les matériaux réfractaires. Ayant une bonne résistance chimique aux métaux fondus non-ferreux, il sert de matériau pour des parties de procédés servant au transport d'aluminum liquide. On l'utilise comme revêtement de bains pour la production d'aluminium par électrolyse. On en fait des creusets pour la fusion des métaux, ou des revêtements protecteurs de thermocouples [KOSOLAPOVA, 1971].

Ayant une grande résistance à l'érosion et à la corrosion à haute température, un faible coefficient de dilatation thermique, de même qu'une excellente résistance aux chocs thermiques, on le destine à la fabrication de rotors de turbines à gaz et de pièces de moteur exposées à des températures élevées [MURTHY, 1985]. Ceci permet d'accroître la température d'opération des moteurs. Par rapport aux moteurs classiques, les rendements énergétiques sont meilleurs et il y a moins d'inertie puisque la masse du SiC est plus faible que celle des métaux usuels.

Sa résistance à la corrosion à haute température est mise à profit dans l'industrie chimique. On l'utilise dans la fabrication de pièces de pompes pour transférer des solutions acides. Il peut aussi servir de revêtement pour ajutages destinés à la pulvérisation de liquides corrosifs [KOSOLAPOVA, 1971]. Étant aussi un bon conducteur de chaleur, on l'utilise comme matériau structural pour les échangeurs de chaleur en milieu corrosif ainsi que pour les fours [AULT *et al.*,.1990].

Ayant des propriétés semi-conductrices, le carbure de silicium sert dans l'industrie électronique. On l'utilise dans la fabrication de thermistors ou de senseurs de température [MURTHY, 1985].

Dans l'industrie électrique, on le retrouve comme matériau résistif d'éléments chauffants [KOSOLAPOVA, 1971].

1.5 Objectifs de l'étude

Ce projet vise le développement d'un réacteur à plasma à courant continu pour la synthèse de poudres ultrafines de carbure de silicium. La technologie des plasmas est intéressante du fait qu'elle permet d'atteindre des températures de l'ordre de 5000 à 8000 K, ce qui réduit considérablement les temps de réaction en deçà d'une seconde. Par ailleurs, ces courts temps de réaction, couplés à la facilité de contrôler l'atmosphère dans le réacteur, ainsi que des conditions de trempe des produits, favorisent la formation de poudres submicroniques de SiC fortement recherchées pour leur propriétés de frittage [CHERMANT *et al.*, 1980]. Pour des raisons de rentabilité du procédé, il est important que le précurseur soit plus économique que le silane ou les organosilanes déjà utilisés dans de nombreuses études au niveau laboratoire. Un des précurseurs proposés est le tétrachlorosilane, $SiCl_4$. La silice, SiO_2, ou le silicium métallique sont toutefois préférés du fait qu'ils ne posent aucun risque de générer des sous-produits organiques chlorés, généralement toxiques.

L'étude comporte cinq volets: la revue bibliographique des procédés de synthèse du SiC, la modélisation réactionnelle des systèmes chimiques retenus, l'élaboration du montage expérimental, la mise au point des techniques de caractérisation des poudres et les résultats expérimentaux obtenus.

Le chapitre deux présente un résumé des procédés de synthèse du carbure de silicium développés jusqu'à ce jour. Ceci permet de cerner les avantages et limitations de la technologie plasma par rapport aux autres techniques existantes, et de comparer les différentes approches réactionnelles possibles.

Au chapitre trois, une étude sur des équilibres thermodynamiques à hautes températures est présentée afin de déterminer au préalable les conditions les plus favorables à la formation du carbure de silicium à partir de différents précurseurs. Ensuite, une modélisation cinétique faisant intervenir le précurseur choisi est réalisée pour analyser les mécanismes réactionnels qui surviennent durant la synthèse. Celle-ci permet d'estimer les temps de réactions auxquels on doit s'attendre pour obtenir une conversion complète. Comme les données des vitesses spécifiques des réactions du système chimique considéré sont rares ou inexistantes dans la littérature, l'étude cinétique est précédée d'un survol des techniques d'estimation des vitesses spécifiques de réactions élémentaires qui mènent au développement d'une approche semi-empirique d'estimation. Cette approche est utilisée comme source de données pour le modèle.

La description du montage expérimental utilisé pour la synthèse de poudres ultrafines de carbure de silicium, de même que la description du système réactionnel choisi, apparaissent au chapitre quatre. À cela, les techniques de caractérisation adaptées pour les poudres obtenues sont décrites en détail. Les techniques de diffraction rayons X et d'analyse thermogravimétrique sont utilisées pour identifier et quantifier les principaux constituants des poudres produites. L'analyse qualitative des impuretés présentes à l'état de traces est réalisée par la technique de dispersion

d'énergie rayons X sur des échantillons typiques de poudre. S'intéressant à la synthèse de poudres submicroniques, la taille des particules est estimée en utilisant la mesure de la surface spécifique et la mesure d'élargissement des pics de diffraction rayons X. La morphologie des particules est observée par microscopie électronique à transmission. Ces techniques sont décrites à la fin de ce chapitre.

Le tout menant au chapitre cinq qui complète cette étude en présentant les résultats et discussions qui découlent des différents réacteurs utilisés.

---

2. ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE DES PROCÉDÉS DE SYNTHÈSE DU SiC

2.1 Procédé conventionnel (ACHESON)

Le procédé ACHESON, breveté en 1892 [KNIPPENBERG, 1963], est le plus important procédé de production de carbure de silicium encore utilisé de nos jours (fig. 2.1). À l'intérieur de parois amovibles de dix à quinze mètres de long, on entasse autour d'une résistance cylindrique de coke et de graphite un mélange de silice, de coke, de sciure de bois et de sels divers dans des proportions différentes d'un producteur à l'autre. Typiquement, les proportions sur une base massique sont: 50% silice, 40% coke, 7% de sciure de bois et 3% de sels divers. Le coke réduit la silice et forme le carbure de silicium. Les atomes d'oxygène sont évacués par les gaz volatils CO et CO_2 qui se forment. Les sels sont ajoutés en vue de purifier le produit durant la réaction. Ces derniers réagiront avec les impuretés métalliques présentes pour former des chlorures volatils qui s'échapperont à l'extérieur du four. Quant à la sciure de bois, elle assurera une porosité dans le mélange à mesure de sa décomposition sous l'effet de la chaleur.

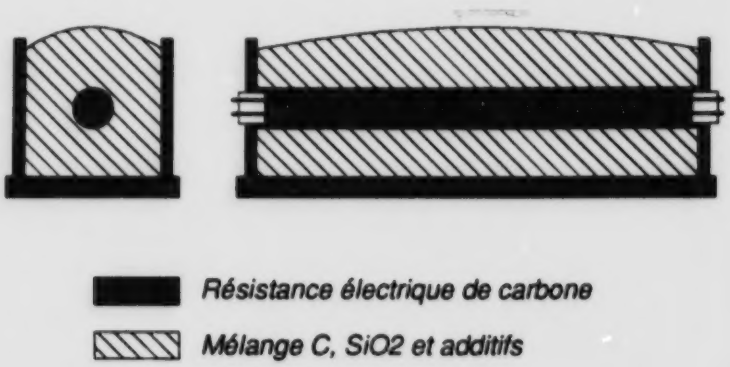

Figure 2.1 Coupes d'un fourneau ACHESON avant réaction. Source: KNIPPENBERG, 1963.

Au début, le chauffage électrique du cœur résistif de carbone se fait rapidement pour atteindre une température de 2173 K. Ensuite, le taux de chauffage se poursuit lentement jusqu'à l'obtention d'une température maximum de 2973 K. On laisse doucement refroidir le cœur à 2300 K, lequel est maintenu à cette température durant une trentaine d'heures. Pour produire six à huit tonnes de carbure de silicium dans un four, la puissance électrique nécessaire varie de 1 à 1,5 MW et un cycle complet dure environ soixante heures: trente-six heures pour le chauffage et vingt-quatre heures pour le refoidissement [SHREVE, 1967]. Ces durées peuvent varier d'un four à l'autre selon sa géométrie.

Seule la matière située au cœur du fourneau, autour du cylindre résistif, subit une réaction chimique. Le mélange en périphérie assure une isolation thermique. Le carbure de silicium recueilli forme une masse polycristalline composée de rangs de cristallites d'un diamètre moyen de 1 *mm* orientés parallèlement, dont la couleur dépend du contenu en impuretés. Cette couleur peut varier du jaune au vert pâle, allant jusqu'au bleu pâle, bleu foncé et même noir. En général, la structure cristalline résultante appartient aux différents types 6H et 15R du α-SiC bien qu'on y retrouve une faible quantité de la structure cubique (β-SiC). Le carbure de silicium est broyé, lavé, séché, puis classé selon sa granulométrie. Quant à la masse non convertie, elle est réintroduite avec du matériel neuf pour un autre cycle.

2.2 Carbothermie de la silice dans un réacteur rotatif

Un autre procédé qui s'implante actuellement dans l'industrie pour la synthèse du carbure de silicium consiste en une amélioration du procédé ACHESON. Il s'agit d'une réduction carbothermique de la silice dans un réacteur rotatif à hautes températures (fig. 2.2) [WEI, 1983]. La particularité nouvelle de ce procédé est qu'il convertit l'ancienne technologie en un procédé continu, sans aucun cycle de chauffage.

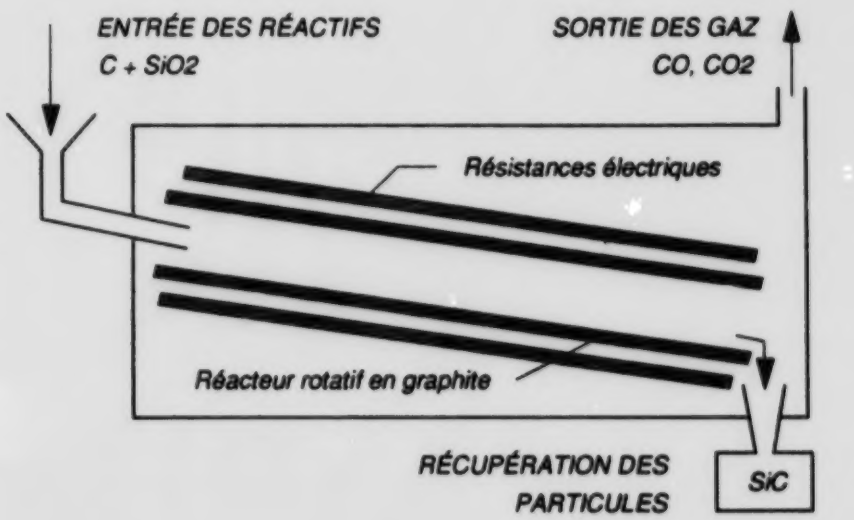

Figure 2.2 Schéma d'un réacteur rotatif en graphite chauffé ohmiquement. Source: WEI, 1983.

Un mélange de poudres de silice et de carbone, dans des proportions molaires 1:3 est introduit dans la partie supérieure du réacteur en graphite. Celui-ci est maintenu à une température atteignant 2273 *K* sur 80% de sa longueur. Des températures aussi basses que 1923 *K* permettent la synthèse

du SiC. Le réacteur cylindrique proposé par WEI, 1983, a un diamètre de 0,1 *m* et une longueur de 1,0 *m*. Il est incliné de 2,5° par rapport à l'horizontal. Tournant à deux tours par minute, le temps de résidence des particules n'est que de vingt minutes comparativement à plus de trente heures pour le procédé ACHESON. Ce procédé produit des poudres de carbure de silicium de structure cubique (β-SiC) à un taux de 30 *g/min*. Typiquement, les particules ont un diamètre moyen de 13 à 22 μm (considérés comme le diamètre des aggrégats) dont 20 à 40% de la masse se situe en deçà de 10 μm. La poudre résultante contient 5 à 20% en masse de silice et de carbone non convertis.

Le diamètre des particules produites dépend du diamètre des particules des réactifs, surtout celui du graphite, car la silice a tendance à s'évaporer lors de sa réduction en formant du SiO. Le monoxyde de silicium réagit ultérieurement avec les particules solides du graphite.

Le procédé utilisé par IBIDEN Co Ltd produit, avec un procédé similaire, des poudres submicroniques de β-SiC d'un diamètre sphérique équivalent inférieur à 27 *nm* (calculé d'après une surface spécifique supérieure à 17,5 m^2/g) [ISEKI *et al.*, 1985].

2.3 Autres procédés

Comme le procédé conventionnel de la production de carbure de silicium par réduction carbothermique de la silice dans un four à hautes températures requiert de longs temps de réaction et produit une distribution étendue de grosses particules, plusieurs autres procédés ont été proposés comme alternative pour produire des poudres, des fibres ou des dépôts de SiC. Ces procédés utilisent principalement la technologie des plasmas et les fours à chauffage ohmique. L'on retrouve aussi la technologie LASER, les procédés sol-gel et la technique d'auto-propagation mais ces méthodes ne sont utilisables qu'avec un nombre restreint de précurseurs.

La revue bibliographique de ces procédés est présentée dans cette section par classe de précurseurs utilisés.

2.3.1 Carburation du silane

HOLLABAUGH *et al.*, 1983, produisent des poudres ultrafines de carbure de silicium en faisant réagir du silane, SiH_4, avec du méthane, CH_4, dans un plasma hautes fréquences. Il s'agit d'un plasma d'argon à pression atmosphérique et la puissance de celui-ci varie entre 15 et 50 *kW*. Les réactifs, dilués dans de l'argon et de l'hydrogène, sont injectés ensemble radialement dans le plasma. De cette façon, ils obtiennent des poudres ultrafines de β-SiC ayant 10 à 20 *nm* de diamètre et une surface spécifique de 101 m^2/g. Les principaux contaminants des poudres sont le silicium libre et le carbone libre dont les teneurs respectives ne sont pas données de même que la pureté du produit.

VOGT *et al.*, 1985, ont obtenu des poudres de carbure de silicium en prémélangeant du silane et du méthane puis en les injectant axialement au centre d'un plasma hautes fréquences d'argon, au niveau de l'extrémité de la flamme, près du point de trempe. La pression du système est 80 *kPa* et les puissances générées par le plasma varient entre 25 et 40 *kW*. Dans ces conditions, les poudres produites sont hautement cristallines de structure cubique (β-SiC). Elles ont un diamètre moyen de 10 à 60 *nm* et une surface spécifique se situant entre 60 et 130 m^2/g.

KIJIMA *et al.*, 1987, synthétisent des poudres ultrafines de β-SiC à partir du silane mis en présence d'éthylène, C_2H_4, au centre d'un plasma hautes fréquences opéré à une pression de 21 *kPa* et maintenu à une puissance de 15 *kW*. Le gaz plasmagène est l'argon. Les poudres, recueillies sur les parois d'une chambre de collection, ont un rapport atomique C/Si de 2,4 et le diamètre des particules est estimé à 16 *nm*.

NISHINO *et al.*, 1980 déposent des films de SiC sur des substrats de silicium par déposition chimique des produits obtenus par la décomposition du silane et du propane, C_3H_8, en présence d'hydrogène. Avant d'effectuer la déposition chimique, le substrat est recouvert d'une mince couche projetée de β-SiC de 30 à 80 *nm*. Cette couche est formée par projection de SiC évaporé par un plasma hautes fréquences de 0,2 *kW* à 10 *Pa*. Le même générateur est utilisé par la suite pour chauffer et maintenir le substrat à des températures de 1273 à 1633 *K* lors de la déposition chimique. Les auteurs ont produit des films monocristallins de β-SiC de 4 μ*m* d'épaisseur dans ces conditions après 30 à 180 minutes de déposition.

CHAYAHARA *et al.*, 1986 déposent des films de SiC à partir du silane et du méthane dans un plasma micro-ondes de 0,16 à 0,48 *kW* soumis à un champ magnétique. Le silane est dilué dans 10% en volume d'hydrogène. La pression d'opération est inférieure à 53 *Pa* et la température de dépôt varie entre 690 et 897 *K*. Des films d'une épaisseur de 0,8 μ*m* de SiC amorphe, montrant des traces cristallines (nature et teneur non décrites), sont réalisés sur des substrats de quartz ou de silicium.

SUYAMA *et al.*, 1985, génèrent la réaction entre le SiH_4 et le C_2H_4 par un faisceau LASER (source CO_2) dans une chambre pressurisée entre 40 et 90 *kPa*. Le silane est utilisé comme précurseur car il possède une bande de résonnance avec l'émission LASER CO_2 dans la région de 10 μ*m* [FANTONI *et al.*, 1990]. Ce procédé convertit au delà de 90% du silane en carbure de silicium. Ce dernier est de structure cristalline cubique (β-SiC) et les particules ont des diamètres se situant entre 19 et 49 *nm*. Du silicium libre, en faible quantité mais non quantifiée, contamine les poudres. De plus, les auteurs rapportent des teneurs en carbone libre de 15 à 23% en masse.

2.3.2 Carburation du tétrachlorosilane

YOSHIDA *et al.*, 1985, synthétisent des poudres de carbure de silicium en utilisant un plasma hybride d'argon (combinaison d'un plasma à courant continu et d'un plasma hautes fréquences) à pression atmosphérique. Le tétrachlorosilane, $SiCl_4$, dilué dans l'argon, est injecté dans la tuyère de l'anode du chalumeau à courant continu situé dans la partie supérieure du montage. Le méthane est dilué dans de l'hydrogène puis injecté à l'extrémité du plasma, au bas du système à induction contribuant au plasma hybride. Le mélange méthane-hydrogène sert à la fois de source de carbone pour la réaction et de médium de trempe. Les puissances déployées sont de 5 *kW* par le générateur à courant continu et 19 à 20 *kW* par celui à induction. Des poudres de SiC de 50 à 200 *nm* sont produites. La distribution des diamètres s'avère fortement dépendante du taux de trempe. Ces poudres, recueillies sur la paroi du réacteur, sont principalement de structure cristalline cubique (β-SiC) et peuvent contenir de 26 à 29% en masse de carbone libre lorsque le rapport molaire des réactifs ($CH_4/SiCl_4$) est unitaire. Le silicium libre n'est pas présent dans les produits.

MEYER *et al.*, 1987, produisent des poudres de β-SiC en faisant réagir du tétrachlorosilane avec du tétrachlorométhane, CCl_4, dans un plasma d'hydrogène à courant continu. La puissance d'opération n'est pas donnée, ni la pression. La distribution des diamètres des particules est étroite, de 0,4 à 0,6 μ*m* de moyenne. La surface spécifique des poudres est comprise entre 7 et 11 m^2/g. Au niveau des impuretés, ces poudres ont des concentrations massiques de 0 à 0,4% de bore et 0 à 2% de carbone libre. L'atome de chlore est présent dans l'ordre de 0,15% en masse et l'oxygène se situe sous la valeur de 0,2%.

ROSS *et al.*, 1988, utilisent un plasma Ar-CH_4-H_2 à une puissance de 10 *kW* généré par un courant continu. Les électrodes sont en graphite pour éviter la contamination des produits par les métaux formant habituellement ces dernières. Le méthane présent parmi les gaz plasmagènes (représentant 6 à 8% en volume) sert de source directe de carbone pour la réaction et d'apport extérieur de carbone se déposant sur les électrodes pour compenser la perte de matière causée par l'érosion de celles-ci par l'arc électrique. Le $SiCl_4$ est évaporé puis mélangé à de l'hydrogène avant d'être injecté dans la tuyère de l'anode. Les poudres produites sont récupérées dans un film d'huile organique lèchant la paroi en quartz du réacteur. Ce type de collection des poudres vise la préservation des particules de l'oxydation lorsqu'exposées à l'air durant leur manipulation. Le carbure de silicium recueilli est principalement de structure cristalline cubique (β-SiC) avec de petites quantités de α-SiC. Le diamètre des particules est inférieur à 0,6 μ*m*, soit en moyenne, 0,28 μ*m*. La teneur en carbone libre varie autour de 4% en masse et celui du silicium libre de forme amorphe est estimé autour de 10%.

CHOI *et al.*, 1988, utilisent un plasma à courant continu d'argon avec ou sans hydrogène, d'une puissance de 7,5 à 11 *kW* (la pression d'opération n'est pas indiquée). Le tétrachlorosilane est d'abord évaporé puis injecté dans la tuyère de l'anode avec ou sans gaz porteur (ce dernier est de l'hydrogène). Le méthane est mélangé à de l'argon et/ou de l'hydrogène avant d'être introduit à l'extrémité de la flamme du plasma. Les poudres qui en résultent sont recueillies sur les parois du réacteur, dans les cyclones et sur les filtres du montage. Les particules de carbure de silicium ont entre 0,1 et 0,5 μm de diamètre, ont une surface spécifique de 92 m^2/g et sont amorphes lorsque produites à basses puissances. À plus hautes puissances, la cristallinité cubique de ces poudres apparaît.

MURAKAMI *et al.*, 1988, ont développé un procédé pour appliquer des dépôts de SiC d'une densité de près de 100% de la densité théorique sur des substrats de graphite à un taux atteignant 500 $\mu m/h$. Ils utilisent un plasma hybride (chalumeau à courant continu maintenu à 5 *kW*, chalumeau hautes fréquances 4 *MHz* à 20 *kW*) dans lequel la vapeur de $SiCl_4$ est injectée directement dans l'anode du chalumeau à courant continu tandis que le méthane est introduit à la sortie de celui-ci. L'argon est utilisé comme gaz plamagène et comme gaz porteur pour les deux réactifs. La pression d'opération est 27 *kPa*. À la sortie du système hybride, on a installé un ajutage en nitrure de bore permettant de concentrer sur le substrat les gaz qui sortent du plasma. La déposition ne commence que lorsque le substrat, chauffé uniquement par le plasma, atteint 1173 à 1573 *K*. Les résultats semblent montrer que ce genre de déposition en phase vapeur s'accompagne de frittage simultané des noyaux préalablement formés dans le gaz qui s'y déposent.

2.3.3 Pyrolyse d'organosilanes

L'attrait de ce système chimique réside dans le fait que le lien carbone-silicium est déjà formé dans la molécule de départ. Il ne suffit que de pyrolyser ce type de précurseur pour obtenir le carbure de silicium.

DePOUS-BATELLE, 1978, utilise un mélange de méthyl-trichlorosilane, CH_3SiCl_3, et de dimethyl-dichlorosilane, $(CH_3)_2SiCl_2$, pour étudier l'effet du rapport atomique C/Si sur la production du carbure de silicium dans un réacteur à plasma à courant continu. Le gaz plasmagène, utilisé à un débit de 50 *L/min*, est un mélange 20% argon et 80% hydrogène en volume. La puissance d'opération est 18 *kW*. Les meilleurs résultats sont obtenus avec le dimethyl-dichlorosilane pur comme source de silicium. Les poudres résultantes sont formées principalement de β-SiC, de diamètre moyen de 50 *nm*, dont la teneur en α-SiC est inférieure à 1% en masse. Au niveau des impuretés, les poudres contiennent moins de 3,2% en masse de silicium libre, 1% de carbone libre, 3500 *ppm* d'oxygène, 2000 *ppm* de fer et moins de 400 *ppm* d'autres éléments. La concentration en carbone libre peut atteindre 14% en masse selon la température de la zone d'injection des réactifs; cette valeur montre un minimum en deçà de 1% vers 923 *K*. La surface spécifique des poudres varie entre 40 et 80 m^2/g.

KATO *et al.*, 1980, injectent un mélange de vapeur de CH_3SiCl_3 et d'hydrogène à la sortie de la tuyère d'un chalumeau à courant continu. Le gaz plasmagène est de l'argon. Par ce procédé, les particules de SiC ont en moyenne 20 *nm* de diamètre et sont principalement amorphes avec présence de β-SiC. Elles ont un rapport atomique C/Si d'environ 1,4, soit une teneur massique en SiC estimée à environ 90%.

INUKAI, 1980, introduit du méthyl-trichlorosilane avec de l'argon au cœur d'un plasma à induction maintenu à une puissance de 4 *kW*. Le CH_3SiCl_3 liquide est vaporisé puis entrainé en y faisant barbotter de l'argon dans un bain thermostaté. Les poudres, recueillies sur la paroi du réacteur, sont formées de β-SiC et contiennent des traces de α-SiC de même que du silicium libre. Elles ont un diamètre moyen variant de 20 à 50 *nm*.

GOLDFARB *et al.*, 1985, déposent des films de carbure de silicium sur des substrats de différentes matières (quartz, graphite, SiC, etc...) par injection d'une vapeur saturée de CH_3SiCl_3 mélangée à de l'argon sur l'axe d'un chalumeau hautes fréquences opéré à pression atmosphérique. La puissance d'opération est d'environ 1,7 *kW* avec l'argon comme gaz plasmagène. De l'hydrogène est introduit à l'autre extrémité du plasma. Les substrats de forme cylindrique sont refroidis par l'intérieur avec un écoulement d'azote gazeux. Les dépôts obtenus sont principalement amorphes mais montrent une tendance cristalline lorsque de faibles débits d'hydrogène sont utilisés. Le diamètre des grains varie de 0,1 à 0,2 μ*m* en utilisant de faibles débits d'hydrogène et peuvent atteindre jusqu'à 1 à 2 μ*m* en augmentant ce débit.

YAJIMA, 1980, fabrique des fibres de carbure de silicium en pyrolysant différents polymères organo-siliconés à 1573 *K* sous vide ou dans l'azote. Ces polycarbosilanes sont des chaînes ne contenant que des atomes silicium, de carbone et d'hydrogène. Il en résulte des fibres de SiC amorphe contenant environ 20% en volume de carbone libre; celles-ci montrent une très grande résistance à l'oxydation à 1523 *K*. Soumises à une température de 1973 *K* sous atmosphère d'azote, ces polymères forment une poudre ultrafine de β-SiC. La granulométrie n'est pas donnée.

ENDO *et al.*, 1987, produisent des poudres de β-SiC ayant 5 à 200 *nm* de diamètre en pyrolysant du tétraméthyldisilane, $Si_2H_2(CH_3)_4$, dans un tube maintenu à des températures de 1073 à 1773 *K*. L'hydrogène est utilisé comme gaz porteur. Les poudres résultantes ont un rapport atomique C/Si variant entre 0,9 et 1,2. La teneur en impuretés dans ces poudres est très faible par rapport aux poudres commerciales. En ce qui concerne le carbone libre, aucun dépôt n'a été observé sur les particules par microscopie électronique, même pour les poudres ayant un rapport C/Si sur-stœchiométrique. Toutefois, les résultats montrent que le rapport C/Si des poudres dépend directement de la concentration de la vapeur de tétraméthyldisilane dans l'hydrogène.

HATAKEYAMA *et al.*, 1990, produisent des particules monodispersées de β-SiC en pyrolysant entre 1773 et 2073 *K*, durant quatre heures dans une atmosphère d'argon, le produit de précipitation gel-sol formé par hydrolyse d'un mélange de phényltriethoxysilane ($C_6H_5Si(OC_2H_5)_3$) et de tétra-éthyl orthosilicate ($Si(OC_2H_5)_4$). Les rapports molaires respectifs sont 2/1 de façon à obtenir un rapport atomique C/Si unitaire. Bien que les particules gel-sol soient parfaitement sphériques, la pyrolyse de celles-ci génère des particules polycristallines anguleuses. Les particules résultantes ont une taille inférieure à 1 *μm* et contiennent au delà de 92% en masse de carbure de silicium. Les principaux contaminants sont la silice et le carbone libre qui se co-forment durant le traitement. Les cristallites formant ces particules ont un diamètre de l'ordre de 40 *μm* mais tendent à croître lorsque la température de pyrolyse est plus élevée.

CARTWRIGHT *et al.*, 1970, synthétisent du carbure de silicium par déposition pyrolytique du méthyltrichlorosilane, CH_3SiCl_3, sur un substrat de graphite chauffé par effet Joule pour le procédé à petite échelle, ou dans un four à induction d'une puissance de 10 *kW* pour celui à plus grande échelle. Le graphite est porté à des températures comprises entre 1300 et 1825 *K*. La pression d'opération est 101,3 *kPa*. Le CH_3SiCl_3, préalablement mélangé à de l'hydrogène ou de l'argon, forme, au contact du substrat, un dépôt de β-SiC polycristallin dont les tailles des cristallites sont faibles (environ 0,6 *μm*) lorsque le substrat est maintenu à une température de 1470 *K*, allant jusqu'à montrer des longueurs de 1 à 2 *mm* à 1870 *K*. Les auteurs révèlent la formation de pyrocarbone accompagnant le dépôt de SiC, sans en donner la teneur toutefois.

WALKER, 1976, dépose du β-SiC, formé à partir du CH_3SiCl_3, sur des granules de monocarbure d'uranium dans un lit fluidisé. Le méthyltrichlorosilane est vaporisé puis mélangé à de l'hydrogène pour servir d'agent de fluidisation. Le substrat est sphérique et a un diamètre de 0,5 *mm*. Des films polycristallins de β-SiC sont ainsi obtenus à des taux de 40 *g/h*. Cependant, ce procédé vise principalement à étudier le mécanisme de la croissance cristalline du SiC sur ce type de substrat.

Ce procédé en lit fluidisé est repris par MINATO *et al.*, 1988. Le gaz de fluidisation est de l'hydrogène ou un mélange d'hydrogène et d'argon dans lequel est incorporée une vapeur de méthyltrichlorosilane. Le lit est formé, pour sa part, de particules multicouches de pyrocarbone de moins de 1 *mm* de diamètre. Lorsque la température du lit dépasse 1773 *K*, des dépôts de β-SiC d'une densité de près de 100% de la densité théorique sont formés. À plus basses températures du lit, du silicium libre contamine les dépôts; la contamination est d'autant plus sévère que la température du lit est basse (55 à 65% en masse de silicium libre à une température de lit de 1423 *K*).

2.3.4 Réduction carbothermique de la silice

KUHN, 1963, a mis au point un four à arc pour la production du carbure de silicium à partir d'électrodes consumables, pourvoyant le système en réactifs. Un arc à courant continu s'établit entre une cathode de graphite et une anode formée d'un mélange stœchiométrique de silice et de graphite. La puissance appliquée est 21 *kW* et la pression d'opération est légèrement supérieure à la pression atmosphérique. L'arc n'est allumé que sous atmosphère d'argon dans lequel un flot d'argon circule continuellement afin de pousser les particules formées vers un précipitateur électrostatique. Les particules sont submicroniques et contiennent typiquement 62% en masse de β-SiC, 14% de silicium libre, le reste étant du monoxyde de silicium retrouvé sous forme de trichites.

SAYCE *et al.*, 1972, produisent du carbure de silicium avec le système chimique SiO-CH_4 dans un réacteur centrifuge à paroi liquide, chauffé par un plasma à courant continu. Le gaz plasmagène est de l'azote pouvant contenir de l'hydrogène. Le monoxyde de silicium, SiO, formé préalablement dans ce même équipement par réduction de la silice, SiO_2, est maintenu sur la paroi interne du réacteur par rotation de celle-ci, au centre duquel le plasma forme un film ruisselant et entraine la partie qui s'évapore. De cette façon, le rendement de la consommation énergétique pour évaporer ce matériau est accru si on le compare à l'injection pneumatique de poudres. Il en résulte des poudres contenant sur une base massique 68% de carbure de silicium de structure cristalline cubique (β-SiC) principalement, 1,6% de carbone libre, le reste étant du SiO non converti. Après purification du produit, le carbure de silicium révèle une surface spécifique de 61 m^2/g, soit un diamètre moyen de 31 *nm*.

KONG *et al.*, 1986, produisent des poudres en alimentant les réactifs dans la tuyère de l'anode d'un chalumeau à plasma à courant continu. L'argon est le gaz plasmagène et le plasma, d'une puissance de 23 *kW*, est produit à pression atmosphérique. La synthèse du carbure de silicium se fait en deux étapes. La première étape consiste à réduire des poudres de SiO_2 en SiO en introduisant dans le plasma de l'hydrogène. Récupérées dans une chambre de condensation à la sortie du chalumeau, les particules de SiO sont réintroduites en deuxième étape dans le plasma avec du méthane pour former le carbure de silicium. Ce dernier est cristallin de structure cubique (β-SiC) et peut représenter jusqu'à 97% de la masse des poudres obtenues. Les particules ont un diamètre inférieur à 0,3 μ*m*. Le carbone libre, le silicium libre et le SiO non converti en sont les principaux contaminants.

HARRIS *et al.*, 1984, mélangent une poudre de silice avec du goudron. Du toluène est ajouté pour diminuer la viscosité du goudron et faciliter le mélange. Le tout est placé dans un four à 773 *K* sous atmosphère inerte durant huit heures. Une fois refroidi, le solide résultant est broyé puis rechauffé durant vingt heures à des températures de 1672 à 1973 *K* afin que s'accomplisse la réduction de la silice et la formation du carbure de silicium. Après purification des poudres qui enlève la silice non convertie et le carbone libre, l'analyse au microscope électronique montre de

larges agglomérats de 50 μm de même qu'une grande partie (non quantifiée) de particules plus petites. Le diamètre des particules isolées n'est pas donné. Celles-ci sont formées de β-SiC avec une faible quantité de la modification α-SiC. Les teneurs des différentes espèces présentes dans les poudres ne sont pas données dans l'article.

KURIAKOSE *et al.*, 1987, produisent du carbure de silicium par cuisson dans un four électrique d'un mélange de noir de carbone de 75 *nm* de diamètre moyen avec de la fumée de silice de 14 *nm* de diamètre. La préparation des réactifs se fait avec de l'eau contenant 2% d'amidon pour former des petites boulettes. Placé par charges de 60 *g* dans un creuset de graphite, le mélange est cuit durant une heure à des températures variant entre 1923 et 2073 *K*. Dans ces conditions, du β-SiC, dont les particules ont un diamètre inférieur à 1,0 μm, est formé à la température de 1923 *K*. À 2073 *K*, le β-SiC demeure prédominant mais du α-SiC est détecté et les particules sont plus grosses; le diamètre maximum de celles-ci atteint 10 μm. Dans tous les cas, de la silice et du carbone non convertis contaminent les poudres mais leurs teneurs sont contrôlables par les conditions d'opération. D'après les résultats rapportés, les auteurs peuvent produire des poudres dont la teneur en carbone est inférieure à 9% en masse et celle de la silice, inférieure à 0,6%.

2.3.5 Carburation directe du silicium

Par contact d'un plasma à courant continu transféré sur une pièce de silicium encastrée dans une anode de cuivre, INOUE *et al.*, 1989, produisent des poudres ultrafines de carbure de silicium. Le méthane, mélangé avec de l'argon et de l'hydrogène, est alimenté dans l'enceinte dans des proportions $CH_4/Ar/H_2$ de 10/90/0 et 10/80/10. La cristallinité des poudres est principalement de structure hexagonale (α-SiC). Les poudres forment un mélange de particules sphériques de 20 à 40 *nm* et anguleuses de 100 à 200 *nm*. Elles sont contaminées par du carbone libre qui provient de la décomposition du méthane dans l'environnement ambiant. La teneur de ce dernier augmente avec la durée d'exposition du bloc sous l'arc. De même, les impuretés présentes initialement dans le bloc (Al, Fe, Ca) se retrouvent dans les poudres résultantes. Les taux d'évaporation et de production de poudre ne sont pas donnés.

ANDO *et al.*, 1980, carburent une vapeur de silicium dans une atmosphère de méthane à 2,66 *kPa*. Pour vaporiser le silicium, ils font passer à travers un bloc de silicium un fort courant électrique, lequel est assuré par contact d'une tige de carbone sur le bloc. En plus de générer une vapeur de silicium, une vapeur de carbure de silicium est émise suite à une réaction entre le silicium en fusion et la tige de carbone. Dans ces conditions, le carbure de silicium qui se condense est de forme cristalline cubique (β-SiC) et le diamètre des particules varie entre 10 et 100 *nm*. Aucune information sur la pureté du produit n'est disponible.

KANEDA *et al.*, 1986, déposent une couche de carbure de silicium sur un substrat de silicium chauffé jusqu'à 1473 *K* en y appliquant un courant électrique. La déposition s'opère à de très faibles pressions (de l'ordre de 10^{-4} *Pa*) en utilisant du silicium et du graphite polycristallins comme réactifs, dont l'évaporation se fait séparément grâce à des canons à électrons. Par ce procédé, des films de β-SiC d'une épaisseur variant entre 0,32 et 0,6 *μm* sont obtenus.

YAMADA *et al.*, 1986, utilisent un procédé adapté d'auto-propagation à hautes températures pour synthétiser du carbure de silicium à partir d'un mélange de poudres de silicium et de carbone. Comme l'enthalpie de formation du SiC à partir de ses éléments n'est pas suffisamment élevée pour soutenir entièrement la réaction (69 *kJ/mole* à 298 *K* comparativement à 184 *kJ/mole* pour le TiC par exemple [MULLINS *et al.*, 1989]), les auteurs doivent initier et soutenir extérieurement la réaction par effet Joule induit par le passage d'un courant électrique à travers le mélange initial (prenant avantage de la conductivité électrique du mélange). Aucune autre source d'énergie n'est nécessaire. Opéré sous atmosphère d'argon, du β-SiC est formé avec un peu de α-SiC qu'on récupère dans une masse spongieuse. Pour un mélange initial légèrement sur-stœchiométrique (rapport atomique C/Si de 1,05), la teneur massique totale en silicium libre et carbone libre est inférieure à 1%. L'utilisation de poudres de petite taille dans le mélange initial améliore le produit final. En effet, la conversion s'accroît et la taille des particules de SiC après broyage est plus petite. Des poudres submicroniques peuvent ainsi être produites.

2.4 Sommaire de l'étude bibliographique

Suite à l'étude bibliographique, on constate que les fours à chauffage ohmique sont surtout utilisés avec succès pour la carburation de la silice par le carbone solide. Toutefois, le temps de réaction est long, pouvant atteindre plusieurs heures. De plus, la granulométrie des poudres de SiC obtenues est généralement étendue et le diamètre des particules est largement supérieur à 1 *μm*.

Pour produire une poudre ultrafine de haute pureté, l'accent a été porté sur les procédés réactionnels en phase vapeur. Ces derniers utilisent comme précurseurs gazeux: le silane, le tétrachlorosilane et les organosilanes. La pyrolyse des organosilanes et la carburation des autres précurseurs gazeux par un hydrocarbure donnent généralement lieu à la formation de β-SiC. Le carbone pyrolytique et parfois le silicium libre en sont les principaux contaminants.

Des poudres ultrafines de SiC peuvent être également synthétisées à partir de précurseurs solides tels que la silice et le silicium métallique lorsque ces derniers sont évaporés. Parmi les techniques proposées, les procédés plasma sont mieux adaptés pour y parvenir. L'évaporation des solides se fait par transfert thermique entre le plasma et le matériau en alimentant une poudre au cœur d'un plasma à courant continu, un plasma inductif, ou un plasma de type hybride combinant les deux premiers types de plasma. Certains réacteurs utilisent un transfert direct de l'arc électrique

sur une anode consumable formée des éléments à évaporer. Les réactifs solides peuvent contaminer les poudres. À ceci, s'ajoute le carbone pyrolytique qui se forme lorsqu'un hydrocarbure gazeux est utilisé.

La synthèse du SiC par plasma génère surtout des particules cristallines. Généralement, la principale phase cristalline du SiC est de structure cubique (β-SiC), accompagnée d'une quantité variable de la phase α-SiC. La formation de particules submicroniques est caractéristique de cette technologie.

---

3. ÉTUDE THÉORIQUE

3.1 Calcul d'équilibres thermodynamiques

3.1.1 Introduction

L'étude des équilibres complexes du système réactionnel Si-C est réalisée pour déterminer les conditions de température les plus favorables à la formation du carbure de silicium à partir des précurseurs envisagés, c'est-à-dire la silice, le tétrachlorosilane et le silicium métallique. Ces précurseurs sont mis en contact avec du méthane dans des rapports CH_4/précurseur stœchiométriques et sur-stœchiométriques. En plus d'illustrer la stabilité relative des espèces impliquées, l'étude vise à vérifier l'effet de la dilution du système dans l'argon, l'hydrogène ou l'azote. Ces gaz sont potentiellement utilisables comme gaz plasmagène.

Il s'agit d'*équilibres chimiques*. Les concentrations calculées représentent les valeurs correspondant à un temps infini après l'initiation de la réaction, au stade ultime où aucune transformation macroscopique n'est décelable aux conditions de température et pression données. Aucune information sur le temps nécessaire pour y parvenir ni sur les concentrations en régime transitoire n'est donnée. Le calcul des équilibres n'est fiable que si toutes les espèces chimiques importantes sont présentes dans la simulation et si leurs données d'énergie libre de Gibbs de formation sont valides.

Pour interpréter les diagrammes thermodynamiques, CHANG *et al.*, 1987, proposent quelques règles à tenir compte, se basant sur les calculs d'équilibre qu'ils ont fait, comparés aux résultats expérimentaux des systèmes chimiques correspondants. Ils rapportent qu'à la suite d'une trempe d'un système chimique, la composition finale d'un système homogène gazeux sera celle qu'on retrouvera approximativement vers 2500 *K* sur les diagrammes d'équilibre. Ils expliquent ce phénomène par les vitesses des réactions mises en jeu. Les réactions entres les molécules gazeuses au delà de 2500 *K* sont très rapides et suffisantes pour conserver un état d'équilibre instantané malgré un changement rapide de la température. Cependant, la valeur de 2500 *K* représente une limite en dessous de laquelle les concentrations des espèces ne sont plus régies par l'équilibre thermodynamique mais plutôt par les processus cinétiques. Une trempe du système ralentit considérablement les vitesses de réaction, ce qui conserve à la température normale les produits non-radicalaires qui sont stables autour de 2500 *K*.

Lorsque le système chimique comporte des espèces condensées, la première phase qui se formera durant une trempe représentera la phase dominante finale à condition que son taux de nucléation soit élevé et que le solide se forme à suffisamment haute température par rapport aux autres espèces condensées. Puisque les temps de trempe sont très courts, de l'ordre de 1 *ms*, ils ne permettent pas la diffusion dans un solide pour le convertir en une autre phase.

3.1.2 Technique de calcul

Les concentrations d'un mélange hétérogène à l'équilibre sont calculées en utilisant la méthode de minimisation de l'énergie libre de Gibbs du système à une température donnée en supposant que les espèces condensées sont mutuellement insolubles selon la relation [BALZHISER *et al.*, 1972]:

$$\frac{G_{mél}}{RT} = \sum_{i=1}^{n} N_i \left(\frac{G_i^o}{RT} + \ln \frac{f_i}{f_i^o} \right) + \sum_{s=1}^{ns} N_s \left(\frac{G_s^o}{RT} \right) \tag{3.1}$$

où les N_k sont les quantités molaires des espèces impliquées, G_k^o, l'énergie libre de l'espèce k à l'état de référence, f_i, la fugacité partielle si l'espèce est un gaz et f_i^o, sa fugacité dans son état de référence. Le premier terme de la partie droite de l'équation (3.1) correspond à la contribution des espèces gazeuses et le second terme, celle des espèces condensées. Dans le cas où la solution gazeuse forme une solution idéale, ce qui est le cas lorsque le système est à haute température et à pression atmosphérique, l'équation (3.1) peut se réécrire:

$$\frac{G_{mél}}{RT} = \sum_{i=1}^{n} N_i \left(\frac{G_i^o}{RT} + \ln \frac{N_i}{N_t} + \ln \frac{P}{P_{réf}} \right) + \sum_{s=1}^{ns} N_s \left(\frac{G_s^o}{RT} \right) \tag{3.2}$$

où N_t représente la quantité molaire totale dans le gaz et P, la pression du système. La pression de référence, $P_{réf}$, est posée à 101,3 kPa.

La minimisation de l'énergie libre du mélange est contrainte par l'équation de conservation (3.3) pour chaque élément atomique:

$$\sum_{k=1}^{n} a_{p,k} N_k = b_p \tag{3.3}$$

où $a_{p,k}$ est le nombre d'atome p dans l'espèce k et b_p, le nombre total de l'élément atomique p dans le système.

La méthode numérique de minimisation de l'équation (3.2), contrainte par l'ensemble des relations (3.3), a été mise au point par LANTAGNE *et al.*, 1988, utilisant un algorithme de Newton modifiée par LEMIEUX *et al.*,1976. Cette méthode réussit efficacement à trouver le minimum d'une fonction là où la méthode originale échoue même si les valeurs initiales sont très loin du minimum recherché.

3.1.3 Sources de données

Les propriétés thermodynamiques des espèces considérées dans les calculs d'équilibre pour des températures allant jusqu'à 6000 K viennent majoritairement des tables thermochimiques de JANAF, 1971 à 1982. Une nouvelle édition de ces tables [CHASE *et al.*, 1985] rassemble en deux volumes les valeurs de l'ancienne édition et celles mises à jour dans les suppléments. Bien que cette

référence donne les propriétés thermodynamiques d'un grand nombre d'espèces chimiques, d'autres références ont été nécessaires pour compléter la gamme des espèces à considérer dans les calculs d'équilibres. DUFF *et al.*, 1962, relèvent des coefficients de régression pour calculer différentes propriétés thermodynamiques entre 300 et 6000 K pour près de soixante-dix hydrocarbures et radicaux de un à dix carbones. TRC, 1976, constitue une autre source pour les propriétés thermodynamiques des hydrocarbures. Par ailleurs, COLTRIN *et al.*, 1986, relèvent des coefficients de régression pour quatorze espèces du système Si-H contenant un à trois atomes de silicium.

Ces sources permettent l'obtention non seulement des énergies libre de Gibbs de formation, $\Delta G_{f,i}$, des espèces participant au système Si-C-H en présence d'argon, de chlore, d'oxygène et/ou d'azote pour les calculs d'équilibre, mais aussi les enthalpies de formation, les entropies et les chaleurs spécifiques respectives. En ce qui concerne l'oxynitrure de silicium, Si_2N_2O, seules les valeurs d'énergie libre de Gibbs de formation sont disponibles. Elles proviennent des travaux de HENDRY, 1977, et sont valides pour des températures inférieures à 1650 K. Complétant les valeurs de HENDRY jusqu'à 2000 K pour le Si_2N_2O, les données utilisées sont celles déterminées par EKELUND *et al.*, 1988, qui sont cohérentes avec leurs résultats expérimentaux. La liste des espèces prises en considération dans les calculs d'équilibre, accompagnée des références d'où ont été prélevées les données thermodynamiques est donnée au tableau 3.1.

3.1.4 Résultats

a) Réduction carbothermique de la silice

La carboréduction de la silice procède selon le processus réactionnel suivant:

$$SiO_2(s) + 3CH_4 \rightarrow SiC(s) + 6H_2 + 2CO \qquad (3.4)$$

Selon le diagramme d'équilibre de la figure 3.1, cette réaction n'est possible qu'au delà de 1600 K où la phase de carbure de silicium devient plus stable que la silice en présence de carbone. Le carbure de silicium forme ainsi la phase condensée dominante à partir de 1600 K jusqu'à sa température de vaporisation vers 2700 K. Dans cet intervalle de température, presque tout le silicium est lié au carbone à l'exception d'une petite quantité de monoxide de silicium, SiO, qui prend progressivement de l'importance de 1600 K jusqu'à 2800 K, liant près de 8% du silicium atomique à l'oxygène au point maximum du SiO.

Du carbone libre accompagne le carbure de silicium au delà de 1600 K lorsque le carbone atomique est en excès (fig. 3.2). Un excès de carbone aide cependant à réduire le monoxyde de silicium résiduel: la valeur maximale du silicium lié à l'oxygène par rapport au silicium atomique total chute à 6,5% au point maximum du SiO pour un rapport atomique C/Si de 1,5.

TABLEAU 3.1 PROVENANCE DES DONNÉES D'ÉNERGIE LIBRE DE GIBBS DE FORMATION DES ESPÈCES CONSIDÉRÉES DANS LES CALCULS D'ÉQUILIBRE.

formule	nom	référence
Ar	argon	JANAF, 1982
H	hydrogène atomique	JANAF, 1982
H_2	hydrogène	JANAF, 1982
O	oxygène atomique	JANAF, 1982
O_2	oxygène	JANAF, 1982
OH	hydroxyle	JANAF, 1982
H_2O	eau	JANAF, 1971
NO	monoxyde d'azote	JANAF, 1971
NO_2	dioxyde d'azote	JANAF, 1971
NO_3	trioxyde d'azote	JANAF, 1971
C(s)	graphite	JANAF, 1982
C	carbone atomique	JANAF, 1982
CH	méthylidyne	JANAF, 1971
CH_2	méthylène	JANAF, 1975
CH_3	méthyle	JANAF, 1971
CH_4	méthane	JANAF, 1971
C_2	carbone diatomique	JANAF, 1971
C_2H	acétylényle	JANAF, 1971
C_2H_2	acétylène	JANAF, 1971
C_2H_3	vinyle	DUFF *et al.*, 1962
C_2H_4	éthylène	JANAF, 1971
C_2H_5	éthyle	TRC, 1976
C_2H_6	éthane	TRC, 1976
C_3	carbone triatomique	JANAF, 1971
C_3H	C_3H	DUFF *et al.*, 1962
C_3H_4	méthylacétylène	DUFF *et al.*, 1962
C_3H_6	propylène	TRC, 1976
C_3H_8	propane	TRC, 1976
C_4	carbone tétratomique	JANAF, 1971
C_4H	diacétylényle	DUFF *et al.*, 1962
C_4H_2	diacétylène	DUFF *et al.*, 1962
CHO	formyle	JANAF, 1974
CH_2O	formaldéhyde	JANAF, 1971
CO	monoxyde de carbone	JANAF, 1971
CO_2	dioxyde de carbone	JANAF, 1971
C_2O	radical C=C=O	JANAF, 1971
CN	cyano	JANAF, 1971
HCN	cyanure d'hydrogène	JANAF, 1971
C_2N	radical CNC	JANAF, 1971
C_2N_2	cyanogène	JANAF, 1971
CCl	chlorométhylidyne	JANAF, 1971
CClH	chlorométhylène	JANAF, 1971
CH_2Cl	chlorométhane	JANAF, 1974
CCl_2	dichlorométhylène	JANAF, 1971
CH_2Cl_2	dichlorométhane	JANAF, 1971
CCl_3	trichlorométhyle	JANAF, 1971
$CHCl_3$	trichlorométhane	JANAF, 1971
CCl_4	tétrachlorométhane	JANAF, 1971
C_2HCl	chloroacétylène	JANAF, 1971
C_2Cl_2	dichloroacétylène	JANAF, 1971
C_2Cl_4	tétrachloroéthylène	JANAF, 1971
C_2Cl_6	hexachloroéthane	JANAF, 1971

formule	nom	référence
N	azote atomique	JANAF, 1982
NH	imidogène	JANAF, 1982
NH_2	amidogène	JANAF, 1982
NH_3	ammoniac	JANAF, 1982
N_2	azote	JANAF, 1982
N_2H_2	diazène	JANAF, 1971
N_2H_4	hydrazine	JANAF, 1971
Cl	chlore monoatomique	JANAF, 1974
Cl_2	chlore	JANAF, 1971
HCl	acide chlorhydrique	JANAF, 1971
Si(s)	silicium solide	JANAF, 1971
Si(l)	silicium liquide	JANAF, 1971
Si	silicium atomique	JANAF, 1971
α-SiC	carbure de silicium (hex. ou rhomb.)	JANAF, 1971
β-SiC	carbure de silicium (phase cubique)	JANAF, 1971
SiC	carbure de silicium	JANAF, 1971
SiC_2	carbure de silicium	JANAF, 1971
SiH	silylidyne	JANAF, 1982
SiH_2	silène	COLTRIN *et al.*, 1986
SiH_3	silyle	COLTRIN *et al.*, 1986
SiH_4	silane	JANAF, 1978
Si_2	silicium diatomique	JANAF, 1971
Si_2C	carbure de silicium	JANAF, 1971
Si_2H_2	disilyne	COLTRIN *et al.*, 1986
Si_3	Si triatomique	JANAF, 1971
SiO	monoxyde de silicium	JANAF, 1971
SiO_2(s1)	cristobalite (phase tétragonale)	JANAF, 1971
SiO_2(s2)	cristobalite (phase cubique)	JANAF, 1971
SiO_2(s3)	quartz	JANAF, 1971
SiO_2(l)	dioxyde de Si liquide	JANAF, 1971
SiO_2	dioxyde de silicium	JANAF, 1971
Si_2N_2O	oxynitrure de silicium (solide)	(HENDRY, 1977; EKELUND *et al.*, 1988)
SiN	nitrure de silicium	JANAF, 1971
Si_3N	nitrure de silicium	JANAF, 1971
α-Si_3N_4	nitrure de silicium (solide)	JANAF, 1971
SiCl	chlorosilylidyne	JANAF, 1982
SiH_3Cl	chlorosilane	JANAF, 1982
$SiCl_2$	dichlorosilylène	JANAF, 1982
SiH_2Cl_2	dichlorosilane	JANAF, 1982
$SiCl_3$	trichlorosilyle	JANAF, 1982
$SiHCl_3$	trichlorosilane	JANAF, 1982
$SiCl_4$	tétrachlorosilane	JANAF, 1974

La réduction de la silice ne s'effectue que par le carbone et non avec l'hydrogène. Un remplacement de l'argon par l'hydrogène comme gaz de dilution, tout en conservant le rapport stœchiométrique entre la silice et le méthane, n'améliore pas la réduction du SiO_2 et du SiO (fig. 3.3). La plage de température où le carbure de silicium condensé est stable demeure inchangée. Il y a

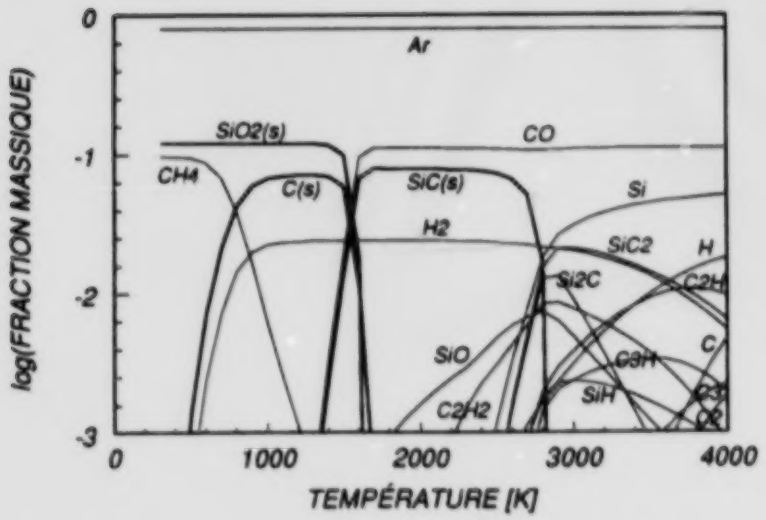

Figure 3.1 Équilibre thermodynamique du système Si-C-H-O-Ar à 101,3 *kPa*. Rapports molaires CH_4/SiO_2=3,0, Ar/SiO_2=10,0.

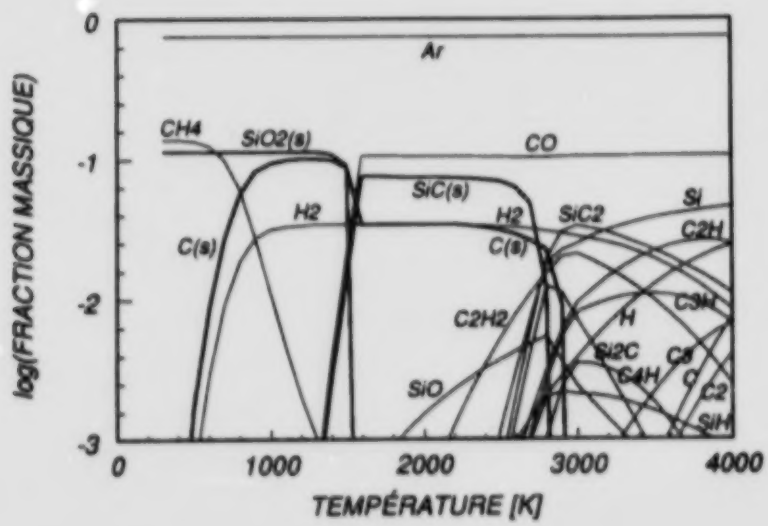

Figure 3.2 Équilibre thermodynamique du système Si-C-H-O-Ar à 101,3 *kPa*. Rapports molaires CH_4/SiO_2=4,5, Ar/SiO_2=10,0.

plutôt augmentation de la teneur du monoxyde de silicium résiduel, liant 12,4% du silicium atomique à 2800 *K*. La présence d'un surplus d'hydrogène influence surtout la concentration des hydrocarbures gazeux en augmentant leur stabilité. La courbe du méthane, CH_4, est déplacée de 200 *K* vers les hautes températures et celle du C_2H_2, d'environ 150 *K* vers les basses températures. Toutefois, à la limite où il y a transformation du SiO_2 en SiC, les hydrocarbures n'existent qu'à l'état de traces et le carbone non lié au silicium se retrouve surtout sous forme de carbone libre.

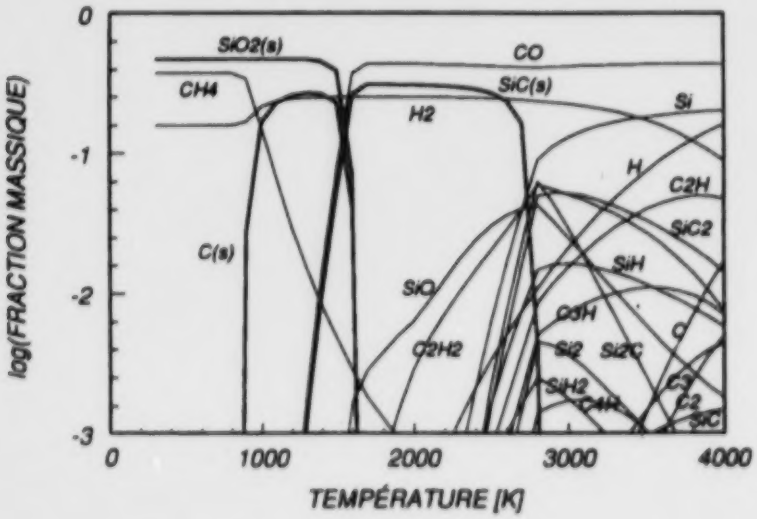

Figure 3.3 Équilibre thermodynamique du système Si-C-H-O à 101,3 *kPa*. Rapports molaires CH_4/SiO_2=3,0, H_2/SiO_2=10,0.

L'utilisation de l'azote pur ou ajouté à l'argon comme gaz plasmagène est proposé pour accroître la puissance et la conductivité thermique du plasma. En présence d'azote, la carboréduction de la silice se produit au delà de 1700 *K* comme dans le cas des systèmes dilués dans l'argon ou dans l'hydrogène (fig. 3.4). Cependant, la silice n'est plus la seule phase condensée en deçà de 1700 *K*; elle demeure stable aux basses températures mais disparaît vers 1500 *K* au bénéfice de l'oxynitrure de silicium, Si_2N_2O.

Pour tous les cas étudiés, le SiC lie majoritairement le silicium présent dans le système entre 1700 et 2700 *K*, dépassant 99% de la quantité molaire totale de silicium dès que la silice ou l'oxynitrure de silicium disparaissent.

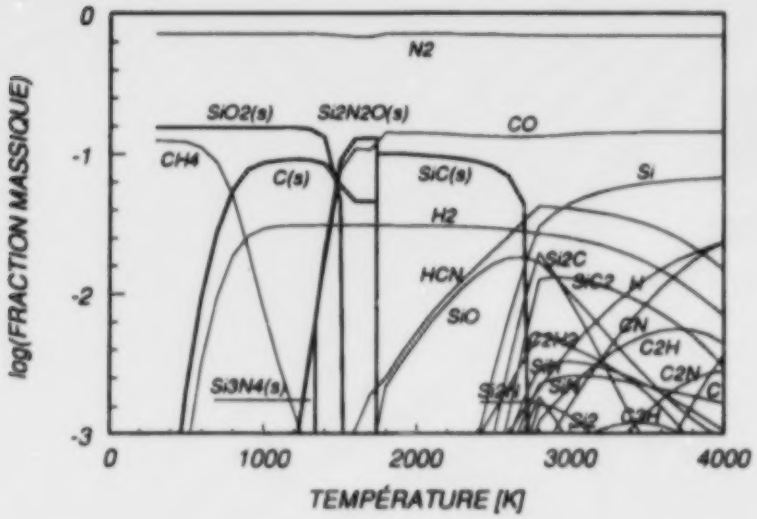

Figure 3.4 Équilibre thermodynamique du système Si-C-H-O-N à 101,3 kPa. Rapports molaires CH_4/SiO_2=3,0, N_2/SiO_2=10,0.

b) Carburation du tétrachlorosilane

La carburation du tétrachlorosilane procède selon la réaction générale:

$$SiCl_4 + CH_4 \rightarrow SiC(s) + 4HCl \tag{3.5}$$

Dans des conditions stœchiométriques, le carbure de silicium apparaît entre 800 et 2300 K. Sa concentration massique atteint le maximum vers 1500 K lorsque 40% du silicium atomique est lié au carbone (fig. 3.5). Cette réaction se caractérise par la grande stabilité des chlorosilanes, dont le $SiCl_4$ aux basses températures et le $SiCl_2$ à des températures autour de 2400 K. Ces espèces inhibent la formation du carbure de silicium à ces températures et le carbone non lié au silicium forme du carbone libre.

La solution proposée est de piéger les atomes de chlore avec de l'hydrogène en formant du chlorure d'hydrogène, HCl, et ainsi libérer le silicium (fig. 3.6). Dans le cas pour lequel les réactifs sont dilués dans l'hydrogène, la réduction des chlorosilanes s'accentue considérablement, augmentant la plage d'apparition du SiC, entre 800 et 2700 K. La présence de cet excès d'hydrogène permet ainsi au carbone de lier près de 90% du silicium atomique au point maximum de stabilité du carbure de silicium solide, vers 1600 K.

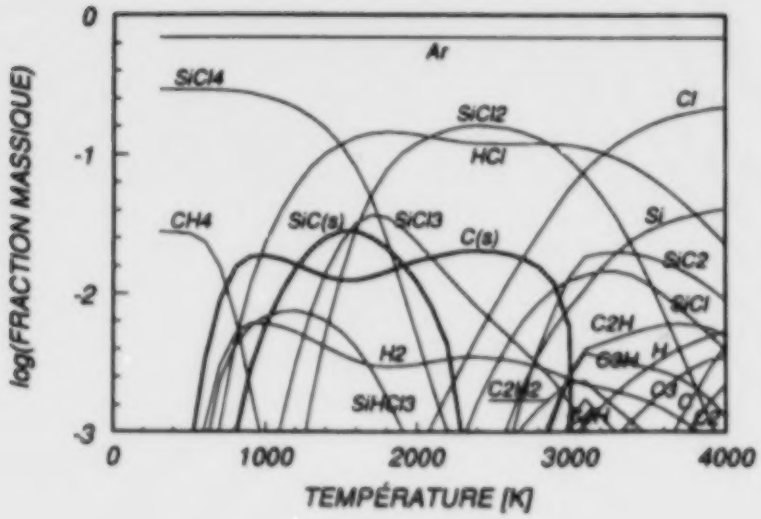

Figure 3.5 Équilibre thermodynamique du système Si-C-H-Cl-Ar à 101,3 *kPa*. Rapports molaires $CH_4/SiCl_4$=1,0, $Ar/SiCl_4$=10,0.

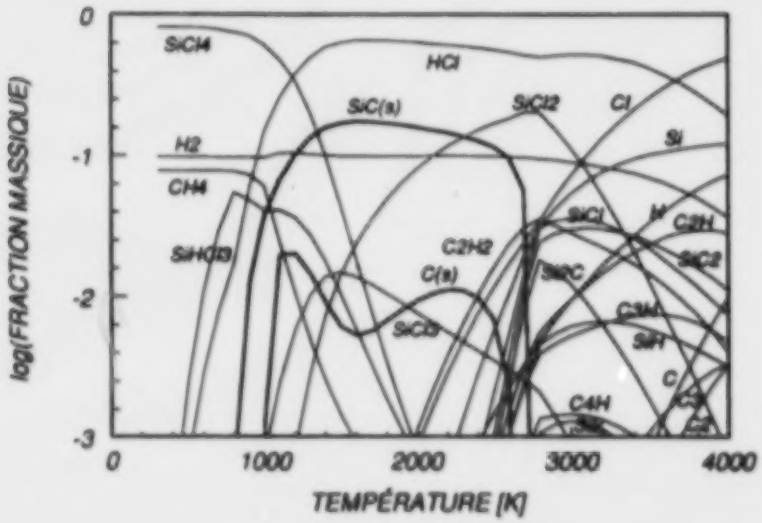

Figure 3.6 Équilibre thermodynamique du système Si-C-H-Cl à 101,3 *kPa*. Rapports molaires $CH_4/SiCl_4$=1,0, $H_2/SiCl_4$=10,0.

c) Carburation directe du silicium

Le silicium métallique est un des précurseurs les plus intéressants pour la synthèse du carbure de silicium. Sa carburation par le méthane procède selon la réaction générale:

$$Si(s) + CH_4 \rightarrow SiC(s) + 2H_2 \qquad (3.6)$$

D'après la figure 3.7, le carbure de silicium est la seule phase condensée présente à l'équilibre lorsque les réactifs sont mélangés ensemble dans des proportions stœchiométriques. Entre 300 et 2700 K, le carbure de silicium est plus stable que le silicium libre. Au delà de 2700 K, le SiC se décompose pour former des espèces gazeuses. Par ailleurs, la présence d'un excès de méthane fait apparaître la phase solide du carbone libre sur la plage d'apparition du carbure de silicium (fig. 3.8).

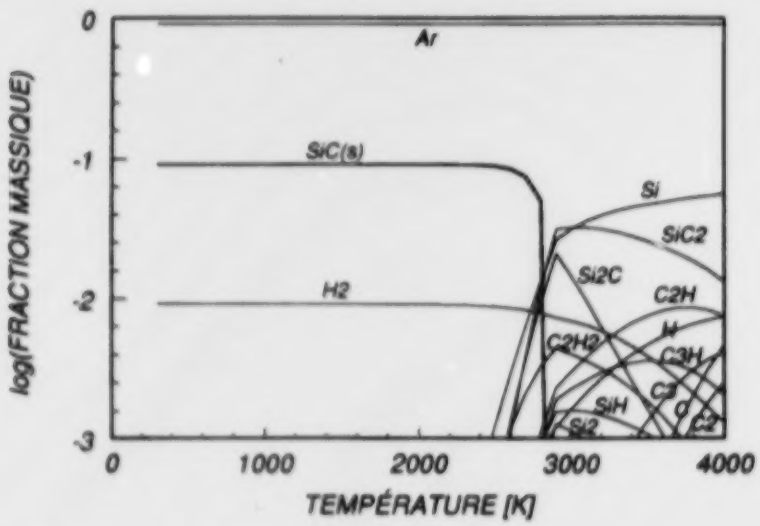

Figure 3.7 Équilibre thermodynamique du système Si-C-H-Ar à 101,3 kPa. Rapports molaires CH_4/Si=1,0, Ar/Si=10,0.

La présence d'hydrogène comme gaz de dilution ne change pas l'allure des courbes de concentration à l'équilibre dans les conditions stœchiométriques (fig. 3.9). S'il y a excès de carbone, l'hydrogène réduit la plage de température de stabilité du carbone libre, se restreignant entre 1100 K et 2600 K (fig. 3.10) plutôt qu'entre 800 et 2800 K (fig. 3.8). Le point maximum de la courbe du carbone libre vers 1800 K représente quand même 97% du carbone en excès présent dans le système (fig. 3.10).

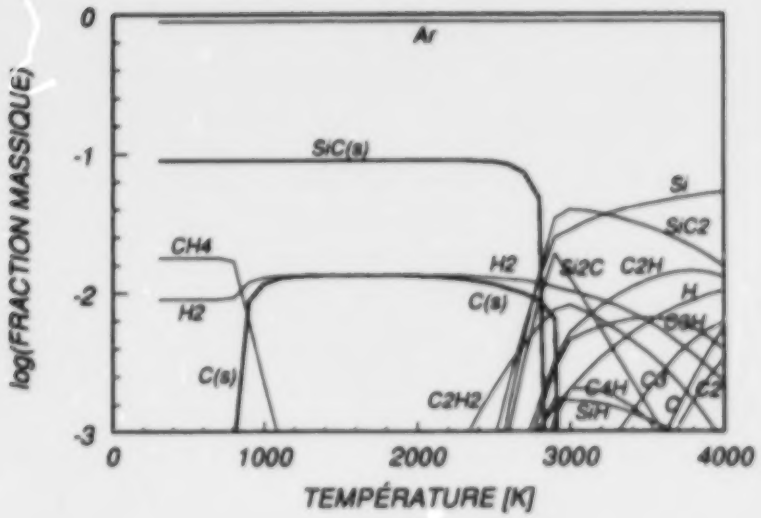

Figure 3.8 Équilibre thermodynamique du système Si-C-H-Ar à 101,3 *kPa*. Rapports molaires CH_4/Si=1,5, Ar/Si=10,0.

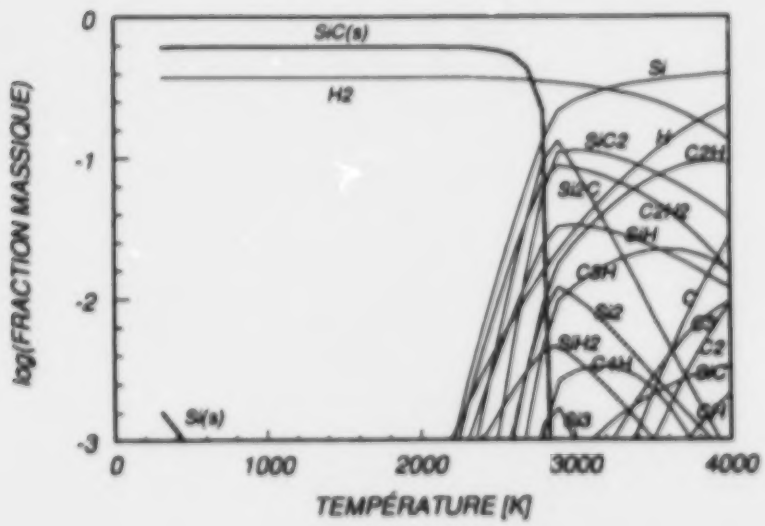

Figure 3.9 Équilibre thermodynamique du système Si-C-H à 101,3 *kPa*. Rapports molaires CH_4/Si=1,0, H_2/Si=10,0.

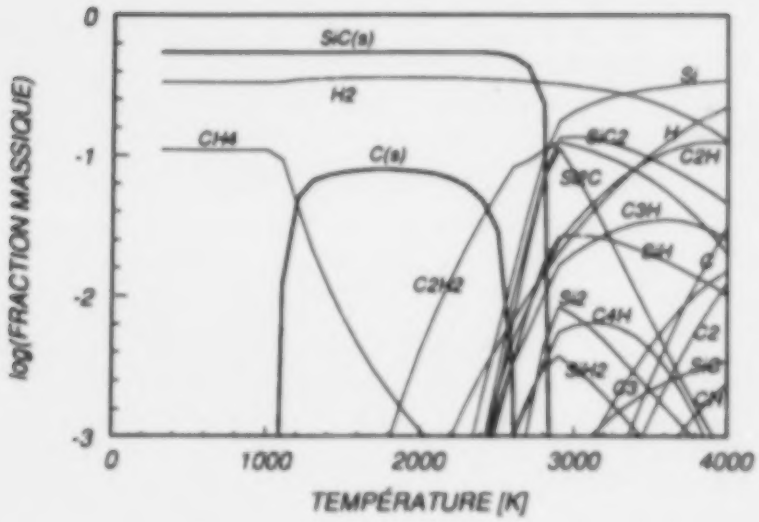

Figure 3.10 Équilibre thermodynamique du système Si-C-H à 101,3 *kPa*. Rapports molaires CH_4/Si=1,5, H_2/Si=10,0.

La dilution du système chimique par l'azote à des températures supérieures à 1700 *K* n'entrave pas la formation du carbure de silicium. Cependant, sous cette température, le nitrure de silicium devient plus stable que le carbure de silicium liant tout le silicium présent dans le système (fig. 3.11).

Comme le carbure de silicium est plus stable que le nitrure de silicium à haute température, il sera le premier à apparaître lors de la nucléation des particules pour former la phase condensée dominante. Dans la zone de stabilité du SiC, des traces de Si_3N_4 apparaissent entre 1700 et 2100 *K* mais ne contiennent que 1,5% au maximum du silicium atomique total.

À des températures supérieures à 1700 *K*, l'azote diatomique peut réagir en partie avec le carbone pour former du cyanure d'hydrogène, HCN. Un excès de méthane dans ce système chimique en présence d'azote mène aux mêmes allures de courbes sauf pour le carbone libre dont la teneur s'établit en fonction de l'excès de carbone. S'il y a dissociation de l'azote diatomique à la température de réaction, elle peut mener à une augmentation de la teneur de cyanure d'hydrogène comme sous-produit possible (fig. 3.12).

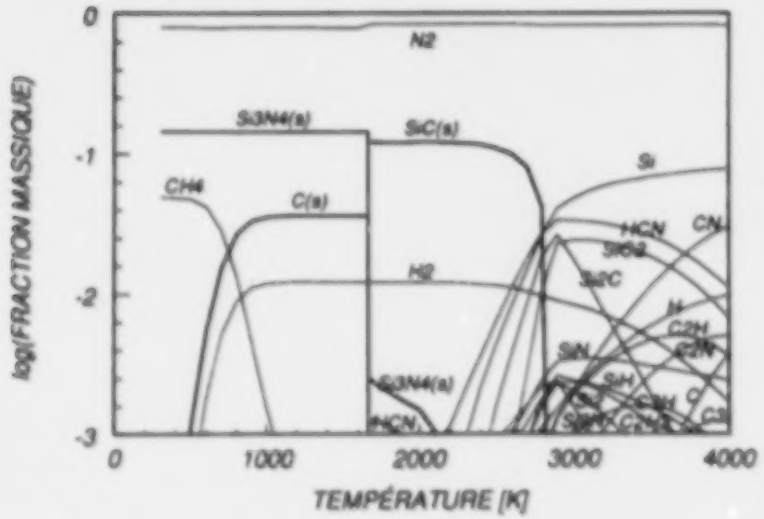

Figure 3.11 Équilibre thermodynamique du système Si-C-H-N à 101,3 *kPa*. Rapports molaires CH_4/Si=1,0, N_2/Si=10,0.

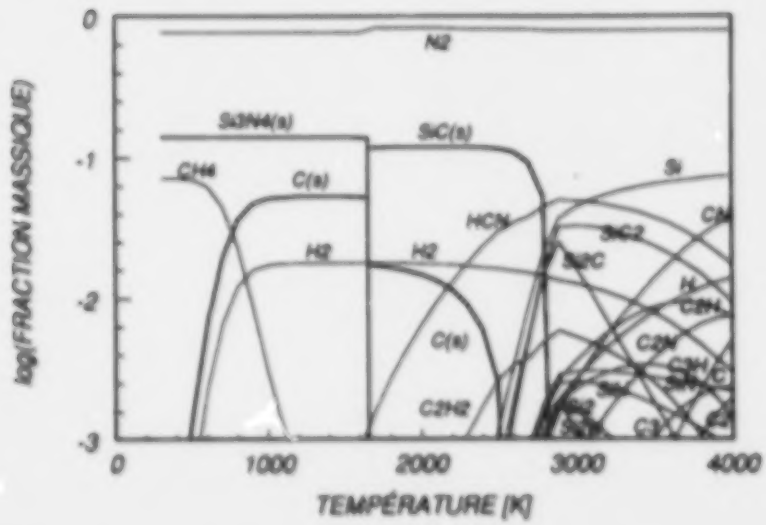

Figure 3.12 Équilibre thermodynamique du système Si-C-H-N à 101,3 *kPa*. Rapports molaires CH_4/Si=1,5, N_2/Si=10,0.

3.2 Modélisation cinétique

3.2.1 Introduction

Une revue des méthodes d'estimation des vitesses spécifiques de réactions élémentaires nécessaires à l'élaboration de modèles cinétiques est présentée à la section 3.2.2. La section suivante vise à développer une approche semi-empirique simple pour l'estimation de vitesses spécifiques de réactions élémentaires en général. L'étude concerne la gamme des réactions qui peuvent jouer un rôle important dans le processus de synthèse du SiC et dont les paramètres cinétiques ne sont pas disponibles dans la littérature. En dernière partie, le modèle cinétique mis en œuvre est présenté, suivi d'une discussion des résultats obtenus pour le système réactionnel étudié.

3.2.2 Estimation des vitesses spécifiques de réaction

La formulation classique pour exprimer une vitesse spécifique de réaction en fonction de la température est la forme d'Arrhénius [BENSON, 1976]:

$$k_i = A_i \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \tag{3.7}$$

ou la forme modifiée d'Arrhénius [BENSON, 1976]:

$$k_i = A_i T^m \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \tag{3.8}$$

où A_i est le facteur préexponentiel, E_a, l'énergie d'activation, R, la constante universelle des gaz parfaits, T, la température absolue et m, un facteur de puissance.

Lors du montage d'un mécanisme cinétique complexe, il arrive que la littérature ne fournisse pas d'information sur les paramètres cinétiques de plusieurs réactions jugées importantes. Parfois, les données disponibles ont été ajustées pour mieux correspondre aux résultats expérimentaux [HIGASHIHARA *et al.*, 1987; WESTBROOK *et al.*, 1984]. Souvent, il arrive que les conditions pour lesquelles les données cinétiques existent sont trop différentes des conditions visées par le mécanisme en œuvre. Dans plusieurs cas, les données ne sont tout simplement pas trouvées. Afin de monter un mécanisme se voulant le plus complet possible, il faut recourir à des méthodes d'estimation.

Connaissant la vitesse spécifique d'une réaction, la vitesse spécifique de sa réaction inverse peut être calculée en utilisant la constante d'équilibre. Si aucune donnée cinétique n'est disponible pour une réaction, des concepts théoriques existent pour estimer des vitesses spécifiques de réactions élémentaires. Il s'agit de la théorie des collisions et de la théorie du complexe activé décrites à la fin de cette section. À cela, des valeurs typiques ont été relevées pour l'équation d'Arrhénius (3.7) et pour les paramètres de la théorie de l'état de transition selon la nature de la réaction.

a) Paramètres de l'équation d'Arrhénius d'après la nature de la réaction

GOLDEN, 1973, relève des facteurs préexponentiels et des énergies d'activation pour la relation (3.7) qui sont caractéristiques de certains types de réactions élémentaires bimoléculaires simples. Les valeurs sont données au tableau 3.2:

TABLEAU 3.2 VALEURS CARACTÉRISTIQUES DE FACTEURS PRÉEXPONENTIELS ET D'ÉNERGIES D'ACTIVATION D'APRÈS GOLDEN, 1973.

classe de réaction	$\log A$ (A en $L/mole\ s$)	E_a ($J/mole$)
B + CD → BC + D B étant un atome et CD une molécule.	11,0 ± 0,5	8400
E + CD → EC + D E étant un radical et CD une molécule.	8,5 ± 0,5	8400
E + F → EF E et F étant deux radicaux libres	9,0 à 10,0	0
G + C=DE → GCDE addition d'un radical polyatomique sur une liaison double	8,0	33 500 plus toute endothermicité
B + C=DE → BCDE addition d'un atome sur une liaison double ou B + C=DE → BE + C=D abstraction par un atome sur une liaison double	10,5 ± 0,5	33 500 plus toute endothermicité

b) Utilisation de la constante d'équilibre

Cherchant à obtenir la vitesse spécifique d'une réaction, k_1, pour laquelle la vitesse spécifique de sa réaction inverse, k_{-1}, est connue, celle-ci peut se calculer à partir de la constante d'équilibre en utilisant la relation:

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{\prod_j C_{\text{produit}_j}^{\nu_j}}{\prod_i C_{\text{réactif}_i}^{\nu_i}} = K_C = (RT)^{\sum_i \nu_i - \sum_j \nu_j} \exp\left(\frac{-\Delta G_1}{RT}\right) \tag{3.9}$$

avec K_C qui est la constante d'équilibre de concentration et ΔG_1, le changement d'énergie libre de Gibbs de la réaction:

$$\Delta G_1 = \sum_j \Delta G_{f,\text{produit}\ j} - \sum_i \Delta G_{f,\text{réactif}\ i} \tag{3.10}$$

La qualité de la vitesse spécifique de réaction calculée va dépendre de la qualité de celle de sa réaction inverse et de la précision des propriétés thermodynamiques des espèces mises en jeu.

c) Théorie des collisions

Soit la réaction générale suivante:

$$AB+C \rightarrow \text{produits} \tag{3.11}$$

La théorie des collisions se base sur l'hypothèse stipulant que la vitesse d'une réaction élémentaire bimoléculaire, r_1, est proportionnelle au taux de collision par unité de volume, Z_v, entre les deux espèces atomiques ou molécules impliquées dans la réaction (3.11) [ATKINS, 1982]:

$$Z_v = \sigma \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}} N^2 C_{AB} C_C \tag{3.12}$$

où σ est la section de collision moyenne projetée des particules impliquées calculée par l'équation ci-dessous:

$$\sigma = \pi \bar{d}_p^2 \tag{3.13}$$

$\bar{d}_p$ étant le diamètre moyen des espèces AB et C:

$$\bar{d}_p = \frac{1}{2}(d_{AB} + d_C) \tag{3.14}$$

k_B est la constante de Boltzman, N, le nombre d'Avogadro, C_{AB} et C_C, les concentrations molaires des espèces impliquées par unité de volume, et μ, la masse réduite de ces espèces définie par:

$$\mu = \frac{m_{AB} m_C}{m_{AB} + m_C} \tag{3.15}$$

où m_i est la masse de l'espèce i. La vitesse molaire de réaction est proportionnelle au taux de collision, Z_v:

$$r \propto \frac{Z_v}{N} \tag{3.16}$$

ce qui donne en substituant cette valeur dans l'équation (3.12):

$$r \propto \sigma \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}} N C_{AB} C_C \tag{3.17}$$

Par comparaison de l'équation (3.17) avec l'équation de la vitesse globale d'une réaction bimoléculaire élémentaire:

$$r_1 = k_1 C_{AB} C_C \tag{3.18}$$

on peut écrire:

$$k_1 \propto \sigma \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi\mu}} N \tag{3.19}$$

Toutes les collisions ne donnent pas lieu à une réaction car la collision doit avoir une énergie suffisante, E_a, pour la provoquer. Cette énergie d'activation est incorporée dans l'équation (3.19) en proportion prédite par la distribution de Boltzman à la température, T, du système:

$$k_1 \propto \sigma \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi\mu}} N \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \tag{3.20}$$

L'équation (3.20) n'est complète que si la section moyenne de collision des particules, σ, est remplacée par une surface de projection dite "réactive", σ^*. En introduisant la définition du facteur stérique:

$$P_\sigma = \frac{\sigma^*}{\sigma} \tag{3.21}$$

la relation finale de la vitesse spécifique de réaction devient:

$$k_1 = P_\sigma \sigma \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi\mu}} N \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \tag{3.22}$$

Dans cette équation, le facteur stérique, P_σ, tient compte des propriétés locales de la réaction, c'est-à-dire, des orientations requises et des modalités d'approche entre les espèces, leur permettant d'induire la réaction. Ce facteur est caractéristique à chaque réaction. Le groupe "$\sigma \sqrt{8k_B T/\pi\mu}\, N$" représente les propriétés de transport gouvernant l'interaction entre les espèces impliquées. Le terme "$\exp(-E_a/RT)$" donne la proportion des collisions ayant une énergie suffisante pour induire la transformation chimique.

L'utilisation de l'équation (3.22) nécessite la connaissance de l'énergie d'activation de même que le facteur stérique dont la valeur se situe entre 10^{-6} et 10^{+1} selon la nature de la réaction [ATKINS, 1982]. Cette formulation n'a cependant aucune signification pour les réactions unimoléculaires pour lesquelles les processus de collision avec d'autres corps n'entrent pas directement en jeu.

d) Théorie de l'état de transition

Soit la réaction élémentaire bimoléculaire suivante:

$$AB+C \rightarrow A+BC \tag{3.23}$$

laquelle peut être représentée par les deux étapes suivantes en introduisant le concept d'état de transition identifié par un astérisque:

$$AB+C \leftrightarrow ABC^* \tag{3.24}$$

$$ABC^* \rightarrow A+BC \tag{3.25}$$

Pour qu'une réaction se produise, il faut que le système traverse une barrière énergétique nécessaire à la formation du complexe activé, ABC^* (fig. 3.13). Ce complexe activé est instable et va tendre à se décomposer et revenir à l'état initial ou former les produits à un taux qui va dépendre de la concentration de l'état de transition, C^*, et d'une fréquence de vibration, ν. En conséquence, les produits apparaîtront à un taux:

$$r_1 = \varepsilon \nu C^* \tag{3.26}$$

où ε est un coefficient de transmission dont la valeur tend généralement vers 1,0 [ATKINS, 1982]. Il en est de même pour le taux de réapparition des réactifs où:

$$r_{-1^*} = r_1 = \varepsilon \nu C^* \tag{3.27}$$

La fréquence de vibration, ν, est un facteur universel qui ne dépend pas de la nature du système moléculaire considéré et a comme valeur [BOUDART, 1968]:

$$\nu = \frac{k_B T}{h} \tag{3.28}$$

où h est la constante de Planck.

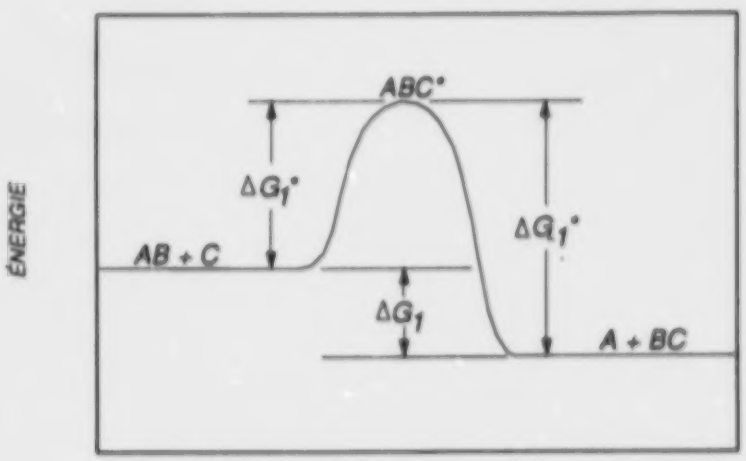

Figure 3.13 Variation de l'énergie libre durant une réaction chimique.

En combinant les relations (3.26) et (3.18), il s'ensuit que:

$$k_1 = \varepsilon \nu \frac{C^*}{C_{AB} C_C} \tag{3.29}$$

Le terme "$C^*/(C_{AB}C_C)$" correspond à la constante d'équilibre des concentrations de la réaction de formation du complexe activé, K_C^*, qui est l'étape limitante de la réaction élémentaire (3.23). Cette constante d'équilibre dépend de la constante d'équilibre des activités telle que définie par:

$$K_a^* = \frac{a^*}{a_{AB}a_C} \tag{3.30}$$

Pour un système gazeux à basse pression [BALZHISER *et al.*, 1972],

$$a_i = \phi_i y_i \tag{3.31}$$

$$\phi_i = \frac{f_i}{y_i P_{ref}} \tag{3.32}$$

$$f_i \approx p_i = y_i P \tag{3.33}$$

ϕ_i étant le coefficient d'activité, y_i la fraction molaire, f_i la fugacité, P et p_i étant respectivement la pression totale du système et la pression partielle de l'espèce i.

Substituant les équations (3.31) à (3.33) dans l'équation (3.30), il résulte que:

$$K_a^* = \frac{p^*}{p_{AB}p_C} \times P_{ref} \tag{3.34}$$

En utilisant la loi des gaz parfaits:

$$p_i = C_i RT \tag{3.35}$$

l'équation (3.34) devient,

$$K_a^* = \frac{C^*}{C_{AB}C_C}\frac{P_{ref}}{RT} \tag{3.36}$$

ce qui donne en réarrangeant:

$$\frac{C^*}{C_{AB}C_C} = K_C^* = \frac{RT}{P_{ref}}K_a^* \tag{3.37}$$

Portant ce résultat dans (3.29), la vitesse spécifique de réaction (3.23) devient:

$$k_1 = \varepsilon\nu\frac{RT}{P_{ref}}K_a^* \tag{3.38}$$

En conséquence, l'importance de l'état de transition réside dans le fait que toutes les vitesses de réaction à l'équilibre peuvent être écrites par un produit de facteurs universels, ν, et d'un facteur thermodynamique, K_a^*, dont ce dernier ne dépend que de la structure et de l'énergie de l'état de transition et des réactifs. Les processus de collision n'ont donc pas à être connus [BENSON, 1976].

Le facteur thermodynamique, K_a^*, est directement relié à l'énergie libre de Gibbs de la réaction formant le complexe activé:

$$K_a^* = \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{RT}\right) \tag{3.39}$$

avec

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^* \tag{3.40}$$

où ΔH^* et ΔS^* sont respectivement l'enthalpie et l'entropie nécessaire pour former le complexe activé à partir des réactifs.

En portant l'équation (3.39) dans l'équation (3.38), cette dernière devient:

$$k_1 = \varepsilon\nu\left(\frac{RT}{P_{ref}}\right)\exp\left(\frac{-\Delta G^*}{RT}\right) \tag{3.41}$$

Ce résultat donne une estimation de la vitesse spécifique d'une réaction élémentaire bimoléculaire décrite par la réaction généralisée (3.23).

Dans le cas d'une réaction unimoléculaire de dissociation:

$$ABC \rightarrow A+BC \tag{3.42}$$

avec ABC^* comme complexe activé, le même raisonnement est utilisé pour obtenir l'équation de sa vitesse spécifique de réaction. Sa formulation est semblable à celle de l'équation (3.41) à l'exception du terme "RT/P_{ref}" qui n'apparaît plus, à cause du caractère unimoléculaire de la réaction:

$$k_{uni} = \varepsilon\nu\exp\left(\frac{-\Delta G^*}{RT}\right) \tag{3.43}$$

Pour calculer l'enthalpie et l'entropie de formation du complexe activé à partir des réactifs, il faut les propriétés thermodynamiques des espèces impliquées. Comme les propriétés de l'état de transition ne sont pas tabulées, il faudra connaître la géométrie et les modes vibrationnels de l'état de transition ou d'en proposer un modèle afin de calculer ces valeurs selon les principes de la thermodynamique statistique [BENSON, 1976].

FRANKLIN, 1962, simplifie ce problème en proposant des relations empiriques pour l'estimation des paramètres ΔH^* et ΔS^* de différents types de réaction, nécessaires pour le calcul de ΔG^* (équation 3.40).

3.2.3 Développement d'une approche d'estimation semi-empirique

S'inspirant de la théorie des états de transition, l'on peut se demander si la vitesse spécifique d'une réaction est gouvernée par le potentiel chimique de celle-ci, non seulement entre l'état de transition et les réactifs, mais entre les produits et les réactifs, de façon à ce que la vitesse spécifique d'une réaction soit une fonction du changement total d'énergie libre impliqué:

$$k_1 = \text{fonction}\left(\frac{-\Delta G_1}{RT}\right) \tag{3.44}$$

L'intérêt de cette approche réside dans le fait que, contrairement aux réactions de formation des états de transition, la différence d'énergie libre de Gibbs de la réaction à différentes températures est facile à calculer puisque les propriétés thermodynamiques de formation des espèces radicalaires et non-radicalaires sont généralement connues.

L'hypothèse justifiant cette approche se base sur le principe que plus les produits sont stables par rapport aux réactifs à une température donnée, plus la réaction est favorisée, ce qui induit un effet direct sur la vitesse de réaction. Ceci est d'autant plus probable sachant que la vitesse spécifique d'une réaction élémentaire, quelque soit cette réaction, est reliée à la vitesse de sa réaction inverse par sa constante d'équilibre de concentration selon l'équation (3.9). Lorsque les produits deviennent plus stables par rapport aux réactifs, la constante d'équilibre augmente, favorisant la réaction directe au détriment de la réaction inverse.

En reprenant la réaction élémentaire bimoléculaire (3.23), l'hypothèse énoncée pour contourner le concept de l'état de transition suggère de réécrire l'équation (3.41) sous la forme:

$$k_1 = \left(\frac{k_B T}{h}\right)\left(\frac{RT}{P_{ref}}\right)\exp\left(\frac{-\Delta G_1}{RT}\right)^{\gamma} \tag{3.45}$$

où ΔG_1 correspond à la différence d'énergie libre de Gibbs entre les produits A+BC et les réactifs AB+C et dans laquelle on a posé: $\varepsilon = 1.0$.

Par ailleurs, pour respecter l'équation (3.9), la vitesse spécifique de la réaction inverse doit s'écrire:

$$k_{-1} = \left(\frac{k_B T}{h}\right)\left(\frac{RT}{P_{ref}}\right)\exp\left(\frac{-\Delta G_{-1}}{RT}\right)^{1-\gamma} \tag{3.46}$$

où ΔG_{-1} est la différence d'énergie libre de Gibbs propre à la réaction inverse, puisque:

$$\Delta G_{-1} = -\Delta G_1 \tag{3.47}$$

Le facteur de puissance, γ, est une fonction de température et d'énergie libre de Gibbs de la réaction. Il s'écrit sous la forme:

$$\gamma = \xi + \psi\left(\frac{RT}{\Delta G_1}\right) \tag{3.48}$$

L'équation (3.45) devient après réarrangement:

$$k_1 = \left(\frac{k_B T}{h}\right)\left(\frac{RT}{P_{ref}}\right)\exp\left(-\xi\frac{\Delta G_1}{RT} - \psi\right) \tag{3.49}$$

Pour la réaction inverse, la relation (3.46), devient:

$$k_{-1} = \left(\frac{k_B T}{h}\right)\left(\frac{RT}{P_{ref}}\right)\exp\left(-(1-\xi)\frac{\Delta G_{-1}}{RT} - \psi\right) \tag{3.50}$$

Si la réaction est unimoléculaire de type (3.42), le terme "RT/P_{ref}" disparaît de l'équation (3.49) d'où l'on obtient:

$$k_{uni} = \left(\frac{k_B T}{h}\right) \exp\left(-\xi \frac{\Delta G_{uni}}{RT} - \Psi\right) \tag{3.51}$$

Ceci conserve la cohérence des unités de l'équation (3.9).

La formulation des équations (3.49) et (3.51) possède la même structure que l'équation [BOUDART, 1968]:

$$k_j = A_j K_j^{\alpha} = A_j (RT)^{\sum \nu_i} \exp\left(-\alpha \frac{\Delta G_j}{RT}\right) \tag{3.52}$$

Cette équation représente la variation de la propriété cinétique d'un site catalytique gouvernée par la constante d'équilibre, K_j:

$$K_j = \frac{k_j}{k_{-j}} \tag{3.53}$$

avec k_j qui est la vitesse spécifique de la réaction d'adsorption. A_j est une constante dépendant de la réaction et α est le coefficient de transfert de Brönsted issu de la relation de Polanyi variant entre 0 et 1. Tout comme les processus cinétiques en phase gazeuse, les processus cinétiques en catalyse solide procèdent selon des étapes élémentaires. Il n'est pas étonnant d'observer une structure semblable pour les équations de leur vitesse spécifique de réaction.

a) Cas des réactions unimoléculaires impliquant une destruction d'un lien simple

Soit la réaction unimoléculaire de dissociation suivante pour laquelle le lien brisé est un lien simple:

$$ABC \rightarrow A + BC \tag{3.42}$$

Utilisant les paramètres des vitesses de réaction tirés de la littérature, une régression linéaire est faite sur l'équation (3.51) pour l'intervalle de température d'application (tableau 3.3) afin d'en déterminer les paramètres ξ et ψ. Pour les valeurs se rapportant à la réaction inverse bimoléculaire de la réaction (3.42), la régression s'effectue sur l'équation (3.50).

Les valeurs d'énergie libre de Gibbs des espèces impliquées sont tirées des tables de JANAF, 1971 à 1982, ou des équations de DUFF *et al.*, 1962, et de COLTRIN *et al.*, 1986. Pour chaque espèce, les sources utilisées sont données au tableau 3.1.

Comme le montre le tableau 3.3, la régression linéaire génère des valeurs de ξ comprises entre 0,90 et 0,98 pour les réactions unimoléculaires et entre 0 et 0,08 pour le paramètre $(1 - \xi)$ de

leurs réactions inverses. Pour les deux cas, le paramètre ψ se situe entre 10 et 16. Cherchant à généraliser l'approche semi-empirique proposée, la comparaison des profils du modèle avec ceux provenant de la littérature pour une même réaction, retient comme valeurs:

TABLEAU 3.3 PARAMÈTRES DE L'ÉQUATION (3.8) PRÉLEVÉS DANS LA LITTÉRATURE ET PARAMÈTRES DE RÉGRESSION POUR DES RÉACTIONS UNIMOLÉCULAIRES ET LEURS RÉACTIONS INVERSES - DESTRUCTION/RECOMBINAISON DE LIENS SIMPLES.

réaction*	A	m	E_a	intervalle de température	référence	paramètres de régression	
	(s^{-1}) ou ($L/mole\ s$)		$J/mole$	(K)		ξ	ψ
$CH_4 \rightleftharpoons CH_3 + H$	3,98E14	0,0	431 000	1400-1900	ASABA *et al.*, 1971	0,92	14,7
$(10^7,10^{16})$							
$CH_4 + H \rightleftharpoons CH_3 + H_2$	6,00E13	-1,0	0	1000-1700	WARNATZ, 1984	0,07	12,8
$(10^7,10^{16})$	2,00E11	0,0	0	1000-1300	LEE *et al.*, 1979	0,04	10,5
$C_2H_6 \rightleftharpoons 2\ CH_3$	1,26E18	0,0	359 800	1050-1150	KUNUGI *et al.*, 1970	0,92	9,0
$(10^7,10^{16})$	5,62E16	0,0	368 200	1150-1250	LEE *et al.*, 1979	0,94	12,6
	1,20E12	0,0	248 000	600-800	LAYOKUN *et al.*, 1979	0,64	16,6
	2,82E15	0,0	352 000	1300-1600	FRENKLACH *et al.*, 1984	0,90	14,7
	2,24E19	-1,0	369 500	1000-1700	WESTBROOK *et al.*, 1984	0,92	14,2
$2\ CH_3 \rightleftharpoons C_2H_6$	2,51E10	0,0	0	1150-1250	LEE *et al.*, 1979	0,05	12,4
$(10^7,10^{16})$	8,91E09	0,0	0	1000-1700	WESTBROOK *et al.*, 1984	0,06	13,6
	2,40E11	-0,4	0	1000-1700	WARNATZ, 1984	0,07	13,3
	1,00E12	-0,6	0	1180-1690	CHOUDHURY *et al.*, 1989	0,08	13,5
$C_2H_5 \rightleftharpoons C_2H_4 + H$	2,00E13	0,0	166 000	300-2000	SARV *et al.*, 1989	0,96	12,2
$(10^7,10^{16})$	3,23E13	0,0	170 000	1300-1600	FRENKLACH *et al.*, 1984	0,93	12,2
	1,00E14	0,0	167 000	1050-1150	KUNUGI *et al.*, 1960	0,94	10,7
	3,00E11	0,0	146 300	600-800	LAYOKUN *et al.*, 1979	0,85	14,7
	6,30E13	0,0	167 000	1150-1250	LEE *et al.*, 1979	0,92	11,2
$C_2H_4 + H \rightleftharpoons C_2H_3 + H_2$	1,26E11	0,0	16 700	1050-1150	KUNUGI *et al.*, 1960	0,01	11,6
$(10^7,10^{16})$	1,58E10	0,0	23 800	1150-1250	LEE *et al.*, 1979	-0,02	14,2
	7,50E08	0,0	22 600	600-800	LAYOKUN *et al.*, 1979	-0,07	16,7
$C_2H_3 \rightleftharpoons C_2H_2 + H$	1,58E11	0,0	159 000	1150-1250	LEE *et al.*, 1979	0,82	16,8
$(10^7,10^{16})$	1,00E15	0,0	178 000	1000-1700	WARNATZ, 1984	0,92	9,5
$C_2H_3 + H \rightleftharpoons C_2H_2 + H_2$	5,50E09	0,0	10 000	625-3400	TANZAWA *et al.*, 1980	0,07	14,6
$(10^7,10^{16})$	5,50E09	0,0	10 100	1000-1700	WARNATZ, 1984	0,06	14,3
$SiH_4 \rightleftharpoons SiH_2 + H_2$	3,69E12	0,0	380 000	850-1050	COLTRIN *et al.*, 1986	0,98	19,0
$(10^7,10^{16})$	1,00E12	0,0	393 000	1200-1300	NEWMAN *et al.*, 1978	0,98	20,7

*Entre ( ) se trouvent l'ordre de grandeur de $\Delta G_i/RT$ à 300 et à 3000 K.

$$\xi = 0,95 \tag{3.54}$$

pour la réaction unimoléculaire, et:

$$\xi = 0,05 \tag{3.55}$$

pour sa réaction bimoléculaire inverse.

Le deuxième paramètre prend la forme:

$$\psi = 13 + \frac{1200}{T} \tag{3.56}$$

avec T, la température exprimée en Kelvin. Le choix d'une valeur corrigée par la température est mieux appropriée pour représenter le comportement réactionnel aux basses températures.

Les figures 3.14 à 3.18 comparent les profils des vitesses spécifiques de réaction prédites par l'approche semi-empirique avec celles relevées dans la littérature. Elles montrent que les paramètres (3.54), (3.55) et (3.56) dans les équations de l'approche semi-empirique génèrent des valeurs de vitesses spécifiques pour les réactions étudiées qui sont cohérentes avec les valeurs de la littérature.

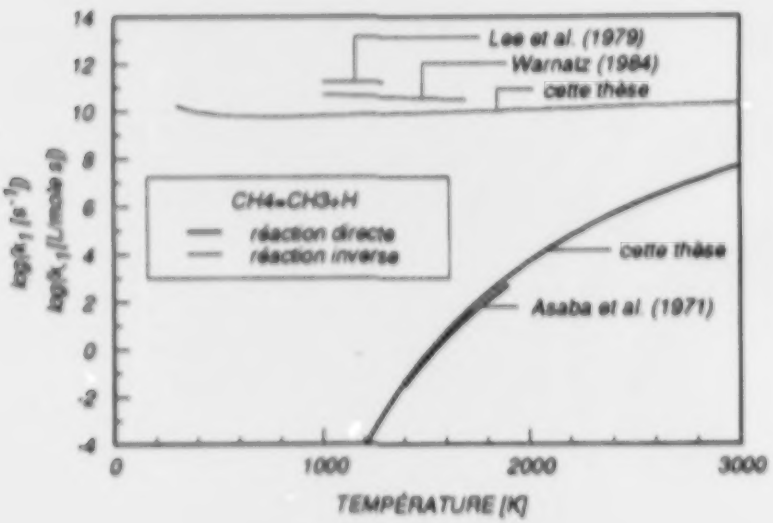

Figure 3.14 Vitesses spécifiques de la réaction unimoléculaire de décomposition du méthane.

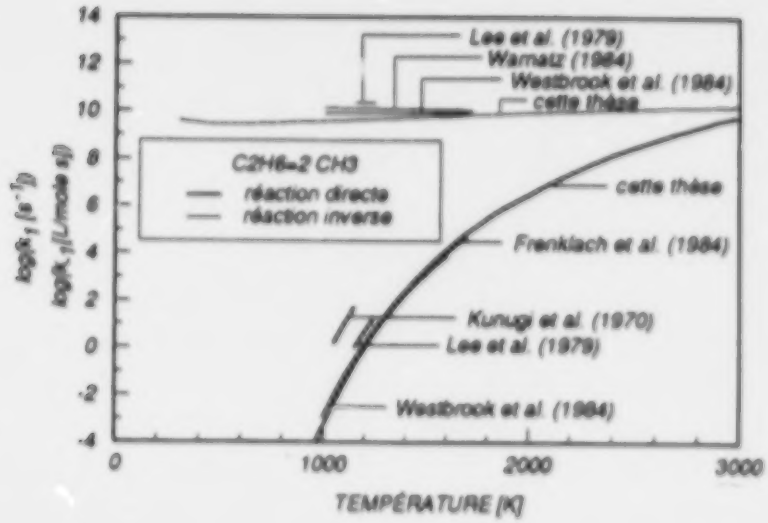

Figure 3.15 Vitesses spécifiques de la réaction unimoléculaire de décomposition de l'éthane.

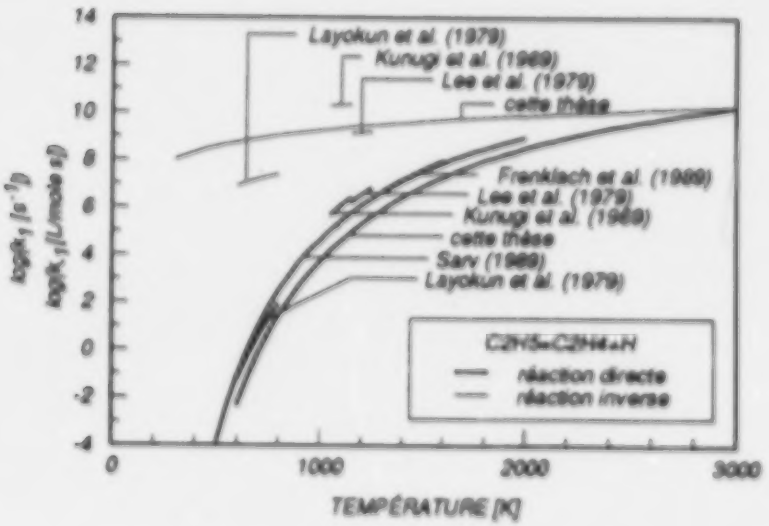

Figure 3.16 Vitesses spécifiques de la réaction unimoléculaire de décomposition du radical éthyle.

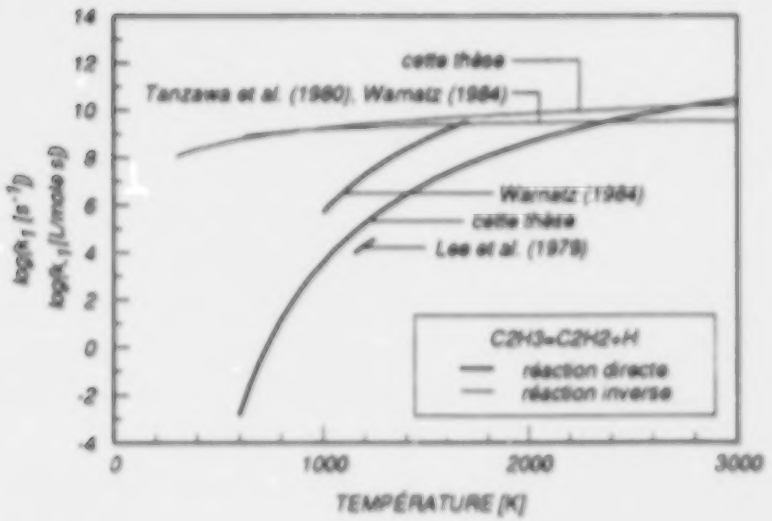

Figure 3.17 Vitesses spécifiques de la réaction unimoléculaire de décomposition du radical vinyle.

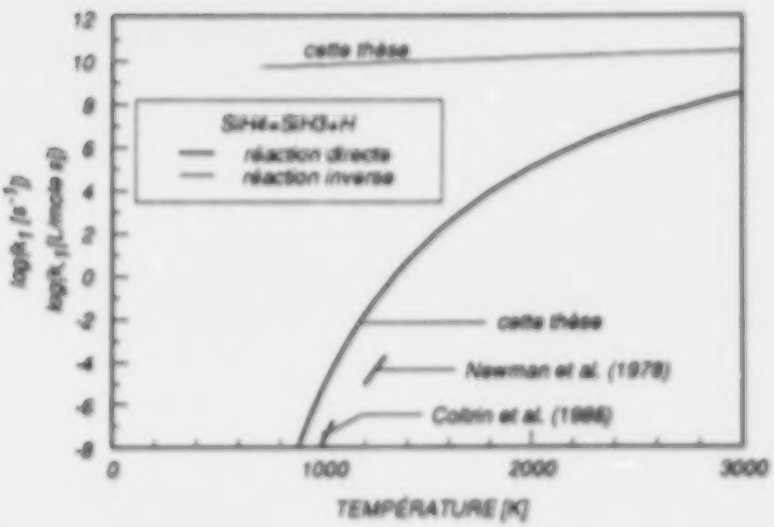

Figure 3.18 Vitesses spécifiques de la réaction unimoléculaire de décomposition du silane.

b) Cas des réactions bimoléculaires impliquant une destruction et/ou une recombinaison d'un lien simple

En faisant une régression sur l'équation (3.49), applicable pour une réaction bimoléculaire de type:

$$AB+C \rightarrow A+BC \tag{3.23}$$

dont un lien simple est formé et/ou brisé, les valeurs de ξ et ψ calculées sont beaucoup plus éparses d'une réaction à l'autre et ne montrent pas de relation générale significative, surtout pour les réactions ayant de faibles valeurs de $\Delta G/RT$ se situant entre 0 et 10 en valeur absolue (tableau 3.4). Toutefois, dans le cas de la réaction d'addition d'hydrogène sur l'acétylène ($C_2H_2+H_2$) pour laquelle le changement d'énergie libre impliqué est important, les paramètres de régression correspondent aux valeurs observées pour les réactions unimoléculaires de dissociation.

De l'analyse précédente, tant pour les réactions unimoléculaires que pour les réactions bimoléculaires inverses, on s'aperçoit que la valeur du paramètre ξ dépend fortement du signe de l'énergie libre de Gibbs de la réaction. En effet, la vitesse d'une réaction est ralentie par son énergie libre de Gibbs si elle est positive. Dans ce cas-ci, les produits sont moins stables que les réactifs. Pour sa réaction inverse, dans laquelle les produits sont plus stables que les réactifs, la vitesse spécifique de réaction montre une moins grande importance de l'influence de l'énergie libre de Gibbs.

Ces observations mènent à poser pour une réaction bimoléculaire de type (3.23):

$$\xi = 0,95 \quad \text{si} \quad \frac{\Delta G_r}{RT} > 0 \tag{3.57}$$

$$\xi = 0,05 \quad \text{si} \quad \frac{\Delta G_r}{RT} < 0 \tag{3.58}$$

en conservant toujours:

$$\psi = 13 + \frac{1200}{T} \tag{3.56}$$

L'utilisation de ces valeurs dans l'équation (3.49) reproduit l'ordre de grandeur des vitesses spécifiques de réaction rapportées dans la littérature surtout au delà de 1000 K (figures 3.19 à 3.29). En deçà de 1000 K, le modèle prédit cependant moins bien ces données cinétiques. Ceci peut indiquer que la fréquence de vibration et l'influence de la stabilité thermodynamique entre les composés ne sont pas les seuls paramètres qui contrôlent la vitesse spécifique d'une réaction. D'autres phénomènes peuvent prendre de l'importance à basse température comme les phénomènes de diffusion.

TABLEAU 3.4 PARAMÈTRES DE L'ÉQUATION (3.8) PRÉLEVÉS DANS LA LITTÉRATURE ET PARAMÈTRES DE RÉGRESSION POUR DES RÉACTIONS BIMOLÉCULAIRES - DESTRUCTION/RECOMBINAISON DE LIENS SIMPLES.

réaction*	A	n	E_a	intervalle de température	référence	paramètres de régression	
	(L/mole s)		(J/mole)	(K)		ξ	ψ
$CH_4+H \rightleftharpoons CH_3+H_2$	2,00E10	0,0	50 200	1400-1900	ASABA *et al.*, 1971	14,5	62,4
$(10^9,10^9)$	1,26E11	0,0	49 800	1000-1700	WESTBROOK *et al.*, 1984	7,64	38,7
	7,24E11	0,0	62 800	1400-2300	AL-ALAMI *et al.*, 1983	13,8	57,2
	2,20E01	3,0	36 600	1000-1700	WARNATZ, 1984	12,7	54,1
	1,59E11	0,0	58 600	1050-1150	KUNUGI *et al.*, 1969	8,39	41,7
$CH_3+H_2 \rightleftharpoons CH_4+H$	1,99E09	0,0	41 800	1400-1900	ASABA *et al.*, 1971	-9,33	48,3
$(10^9,10^9)$	4,79E09	0,0	47 800	1000-1700	WESTBROOK *et al.*, 1984	-7,11	40,1
	6,61E10	0,0	62 200	1300-1600	FRENKLACH *et al.*, 1984	-13,6	59,8
	0,66E00	3,0	32 400	1000-1700	WARNATZ, 1984	-11,5	53,7
	1,59E08	0,0	10 000	1050-1150	KUNUGI *et al.*, 1970	1,72	12,2
$C_2H_6+H \rightleftharpoons C_2H_5+H_2$	2,00E10	0,0	27 600 29 170	1050-1150	KUNUGI *et al.*, 1969	1,68	19,0
$(10^9,10^9)$	1,51E04	2,0	06 300	1000-1700	WESTBROOK *et al.*, 1984	5,92	50,2
	5,01E12	0,0	42 700	1300-1600	FRENKLACH *et al.*, 1984	23,2	79,3
	1,50E11	0,0	60 700	1400-2300	WARNATZ, 1984	5,06	27,7
	6,92E11	0,0		1400-2300	AL-ALAMI *et al.*, 1983	10,0	41,0
$C_2H_6+H \rightleftharpoons C_2H_4+H$	6,31E08	0,0	27 600 21 400	1050-1150	KUNUGI *et al.*, 1969	-1,68	22,5
$(10^9,10^9)$	1,74E09	2,0		1000-1700	WESTBROOK *et al.*, 1984	-5,05	29,6
$C_2H_5+H \rightleftharpoons C_2H+H_2$	7,41E09	0,0	0	2300-3200	KIEFER *et al.*, 1983	-2,96	13,0
$(10^9,10^9)$	1,50E11	0,0	70 600	1000-1700	WARNATZ, 1984	2,21	16,0
	2,00E11	0,0	79 500	1000-1700	WESTBROOK *et al.*, 1984	2,20	16,0
$C_2H+H_2 \rightleftharpoons C_2H_2+H$	1,39E10	0,0	0	625-3400	TANZAWA *et al.*, 1980	0,82	12,2
$(10^9,10^9)$	3,50E09	0,0	8 800	1000-1700	WARNATZ, 1984	0,48	14,7
	2,51E09	0,0	0	1400-2600	KOIKE *et al.*, 1981	1,91	14,5
	4,17E10	0,0	55 300	1000-1700	WESTBROOK *et al.*, 1984	-1,28	15,5
$C_2H_3+H \rightleftharpoons C_2H_2+H$	1,32E10	0,0	0	1000-1700	WESTBROOK *et al.*, 1984	0,99	15,1
$(10^9,10^9)$							
$C_2H_3+H \rightleftharpoons C_2H_4+H_2$	2,00E10	0,0	10 [illegible]	1000-1700	WESTBROOK *et al.*, 1984	0,04	13,9
$(10^9,10^9)$	5,00E09	0,0	0	1400-2300	AL-ALAMI *et al.*, 1983	0,11	13,8
	2,00E10	0,0	0	1000-1700	WARNATZ, 1984	0,08	13,8
	1,00E10	0,0	0	2300-3200	KIEFER *et al.*, 1983	0,16	13,8
	1,58E10	0,0	0	1150-1250	LEE *et al.*, 1979	0,08	13,9
$CH_4+OH \rightleftharpoons CH_3+H_2O$	3,46E00	3,1	8 400	1000-1700	WESTBROOK *et al.*, 1984	-0,34	10,5
$(10^9,10^9)$	1,55E05	2,1	10 050	1300-1600	FRENKLACH *et al.*, 1984	-0,19	12,5
	1,30E05	2,1	10 300	1000-1700	WARNATZ, 1984	-0,19	12,9
$CH_3+H_2O \rightleftharpoons CH_4+OH$	0,57E00	3,1	69 850	1000-1700	WESTBROOK *et al.*, 1984	1,36	10,4
$(10^9,10^9)$	3,34E02	2,1	72 500	1300-1600	FRENKLACH *et al.*, 1984	1,23	12,1
	2,90E02	2,1	70 300	1000-1700	WARNATZ, 1984	1,20	12,5
$C_2H_6+OH \rightleftharpoons C_2H_5+H_2O$	7,00E10	0,0	12 600	1000-1700	WARNATZ, 1984	0,15	12,9
$(10^9,10^9)$	1,00E11	0,0	13 000	1300-1600	FRENKLACH *et al.*, 1984	0,15	12,7
	4,79E09	0,0	1 230	1000-1700	WESTBROOK *et al.*, 1984	0,34	13,9
$C_2H_5+H_2O \rightleftharpoons C_2H_6+OH$	2,47E10	0,0	76 500	1300-1600	FRENKLACH *et al.*, 1984	0,88	12,6
$(10^9,10^9)$	1,20E09	0,0	14 000	1000-1700	WESTBROOK *et al.*, 1984	-0,13	16,9

*Entre ( ) se trouvent l'ordre de grandeur de $\Delta G_i/RT$ à 300 et à 3000 K.

TABLEAU 3.4 PARAMÈTRES DE L'ÉQUATION (3.8) PRÉLEVÉS DANS LA LITTÉRATURE ET PARAMÈTRES DE RÉGRESSION POUR DES RÉACTIONS BIMOLÉCULAIRES - DESTRUCTION/RECOMBINAISON DE LIENS SIMPLES. -suite-

réaction*	A	m	E_a	intervalle de température	référence	paramètres de régression	
	(L/mole s)		(J/mole)	(K)		ξ	ν
$H_2+O \rightarrow H+OH$	1,80E07	1,0	37 200	400-2000	BAULCH *et al.*, 1972	3,85	15,5
(10^3,10^6)	1,51E11	0,0	57 000	1700-1600	FRENKLACH *et al.*, 1984	4,14	15,4
	1,50E04	2,0	31 600	1000-1700	WARNATZ, 1984	3,90	14,9
	2,00E11	0,0	57 700	300-2000	SARV *et al.*, 1989	5,85	15,4
$H+OH \rightarrow H_2+O$	8,30E06	1,0	29 100	400-2000	BAULCH *et al.*, 1972	-2,82	15,4
(10^3,10^6)	6,63E10	0,0	48 200	1700-1600	FRENKLACH *et al.*, 1984	-3,03	15,4
	6,70E03	2,0	23 300	1000-1700	WARNATZ, 1984	-2,93	14,8
$H_2O+O \rightarrow 2\,OH$	6,80E10	0,0	76 800	300-2000	BAULCH *et al.*, 1972	0,91	14,0
(10^3,10^6)	1,50E07	1,1	72 200	1000-1700	WARNATZ, 1984	0,88	13,9
$2\,OH \rightarrow H_2O+O$	6,30E09	0,0	4 600	300-2000	BAULCH *et al.*, 1972	0,10	14,0
(10^3,10^6)	1,50E06	1,1	0	1000-1700	WARNATZ, 1984	0,13	13,8
	1,70E03	2,0	4 980	600-1400	a	-0,07	13,8
	5,00E10	0,0	23 900	400-2000	SARV *et al.*, 1989	-0,14	12,7
$NH_2+H \rightarrow NH_3+H_2$	2,66E10	0,0	71 400	600-2900	MILLER *et al.*, 1983	3,07	20,1
(10^3,10^6)	1,90E08	0,7	14 200	400-2000	PFEFFERLE *et al.*, 1986	0,27	13,3
	7,00E03	2,4	42 600	300-2000	DRAKE *et al.*, 1989	2,43	14,9
	1,30E11	0,0	90 000	1400-1850	HIGASHIHARA *et al.*, 1987	4,35	20,9
$CCl_4+Cl \rightarrow CCl_3+Cl_2$	2,00E11	0,0	79 100	300-500	CHILTZ *et al.*, 1963	1,36	16,1
(10^3,10^6)							
$CCl_3+Cl_2 \rightarrow CCl_4+Cl$	2,51E09	0,0	25 100	1000-1500	CHANG *et al.*, 1986	-0,13	16,2
(10^3,10^6)	5,50E08	0,0	25 100	300-500	CHILTZ *et al.*, 1963	-0,35	16,9
$H_2+CN \rightarrow HCN+H$	7,50E10	0,0	0	1400-1850	HIGASHIHARA *et al.*, 1987	0,36	12,6
(10^3,10^6)	2,95E02	2,5	9 400	300-2000	SARV *et al.*, 1989	-0,15	12,3

*Entre ( ) se trouvent l'ordre de grandeur de $\Delta G_i/RT$ à 300 et à 3000 K.

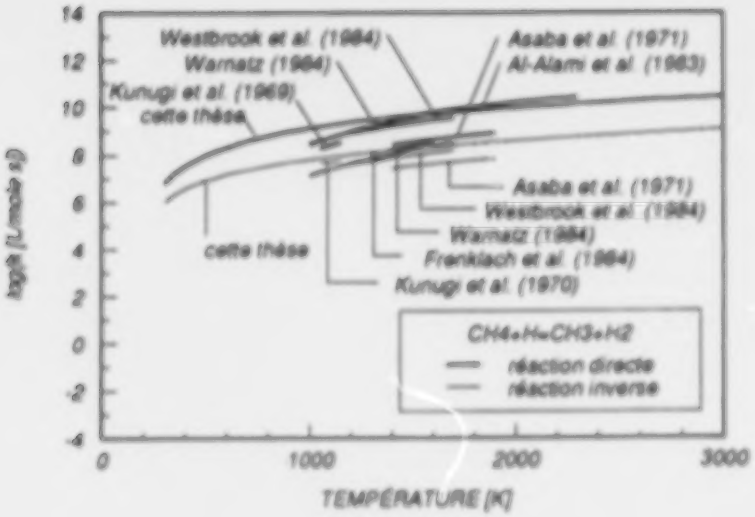

Figure 3.19 Vitesses spécifiques de la réaction bimoléculaire de décomposition du méthane par l'hydrogène monoatomique.

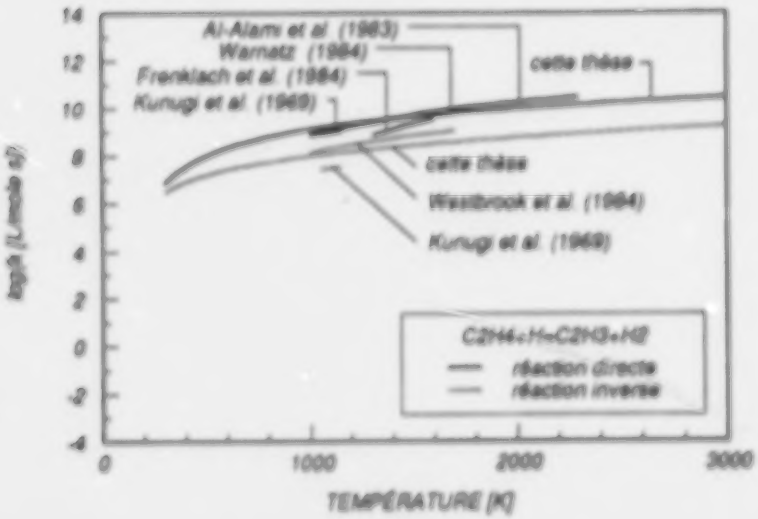

Figure 3.20 Vitesses spécifiques de la réaction bimoléculaire de décomposition de l'éthylène par l'hydrogène monoatomique.

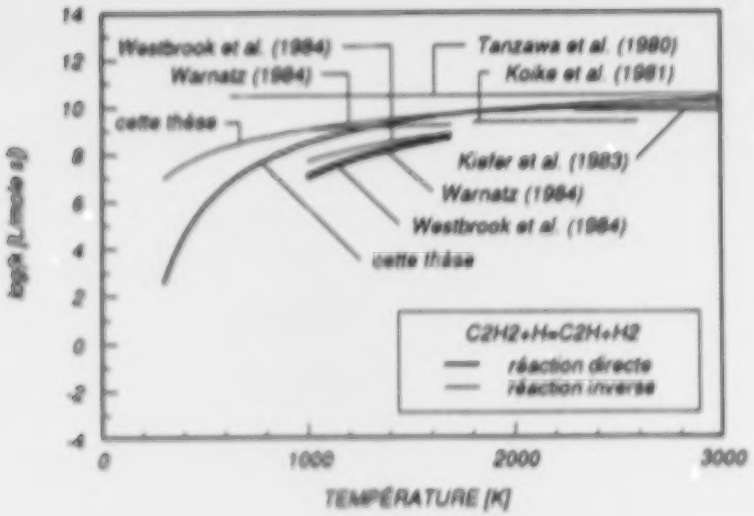

Figure 3.21 Vitesses spécifiques de la réaction bimoléculaire de décomposition de l'acétylène par l'hydrogène monoatomique.

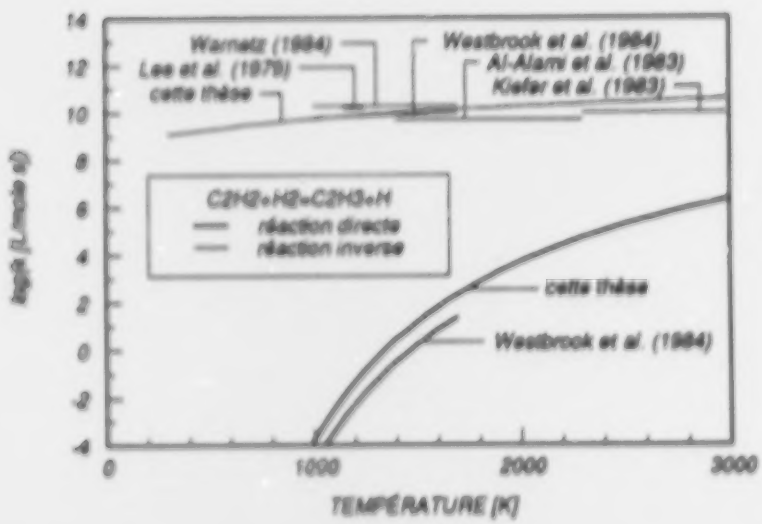

Figure 3.22 Vitesses spécifiques de la réaction bimoléculaire d'addition d'hydrogène sur l'acétylène.

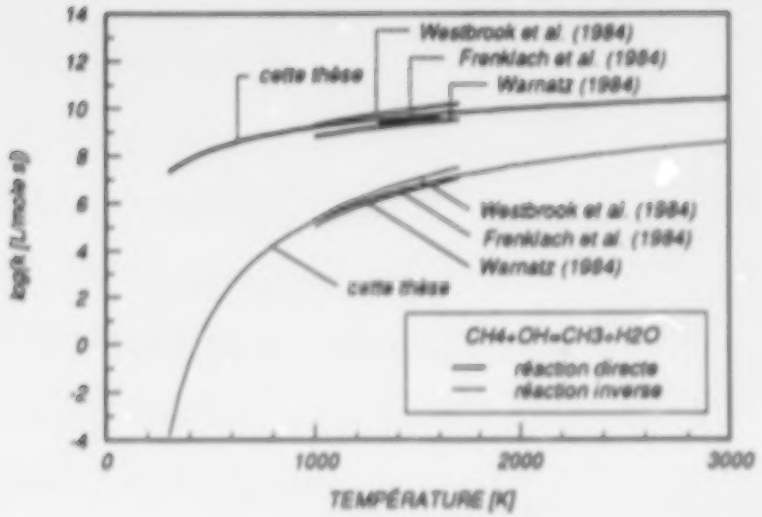

Figure 3.23 Vitesses spécifiques de la réaction bimoléculaire de décomposition du méthane par le radical hydroxyle.

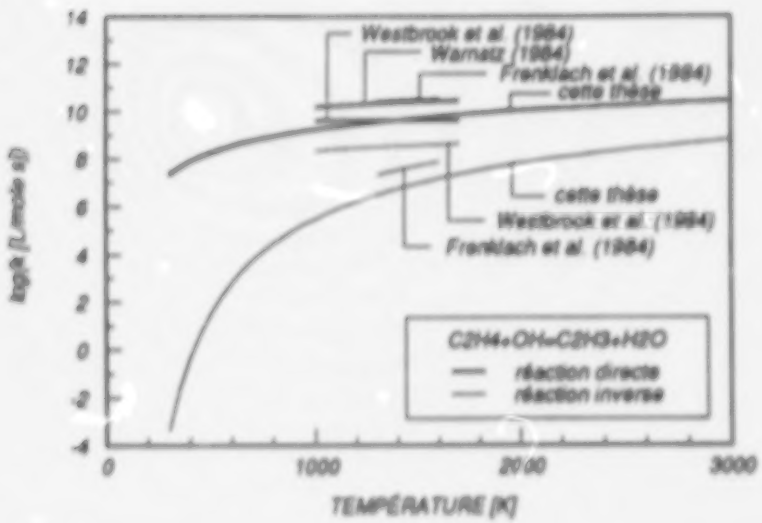

Figure 3.24 Vitesses spécifiques de la réaction bimoléculaire de décomposition de l'éthylène par le radical hydroxyle.

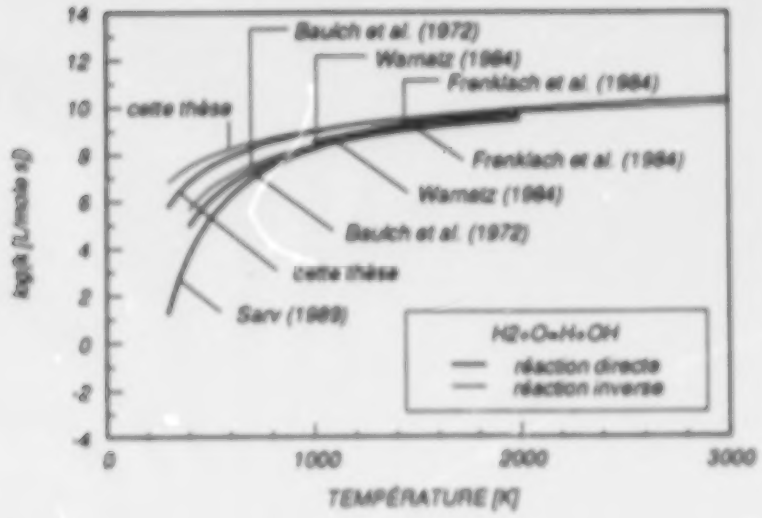

Figure 3.25 Vitesses spécifiques de la réaction bimoléculaire d'oxydation de l'hydrogène.

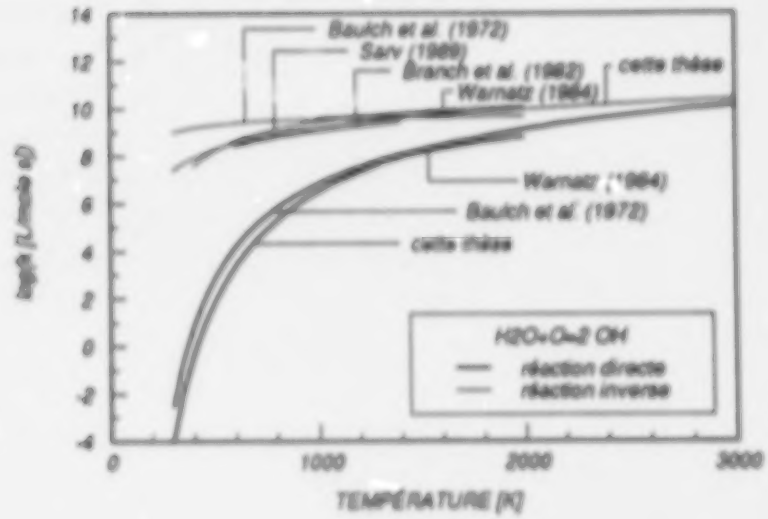

Figure 3.26 Vitesses spécifiques de la réaction bimoléculaire de décomposition de l'eau par l'oxygène monoatomique.

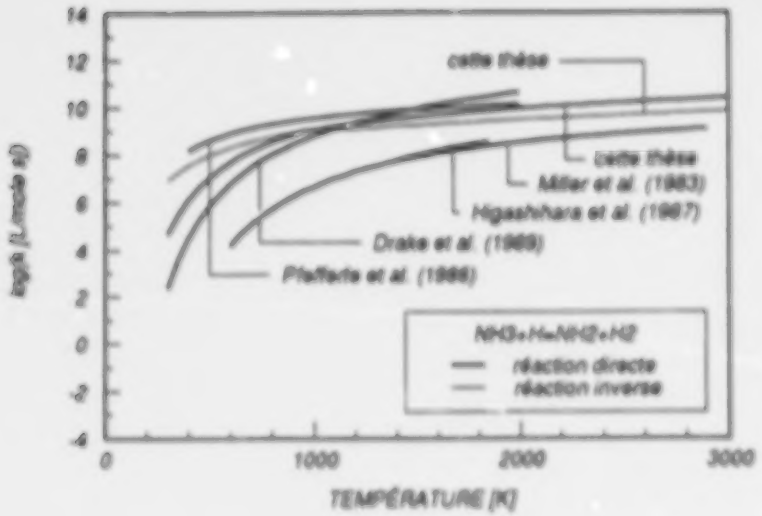

Figure 3.27 Vitesses spécifiques de la réaction bimoléculaire de décomposition de l'ammoniac par l'hydrogène monoatomique.

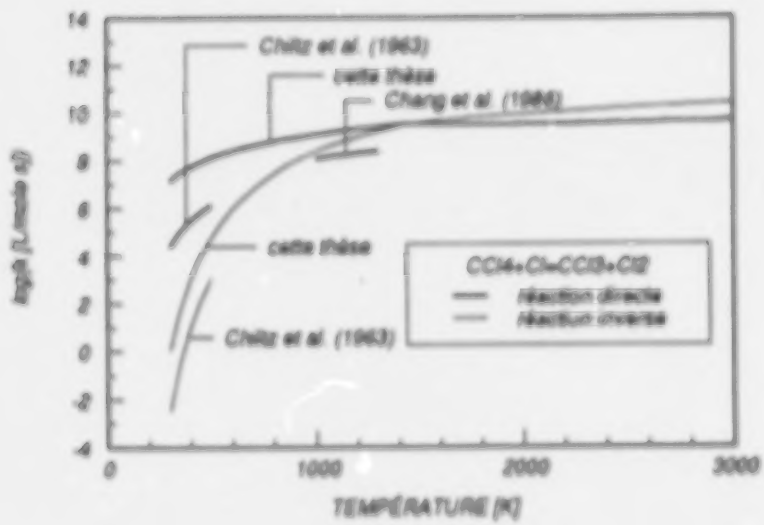

Figure 3.28 Vitesses spécifiques de la réaction bimoléculaire de décomposition du tétrachlorure de carbone par le chlore monoatomique.

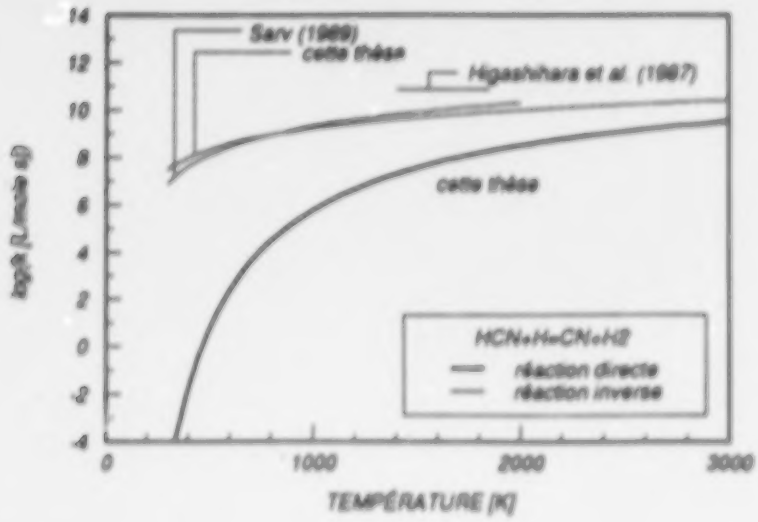

Figure 3.29 Vitesses spécifiques de la réaction bimoléculaire de décomposition du cyanure d'hydrogène par l'hydrogène monoatomique.

c) Cas des réactions impliquant une destruction et/ou une recombinaison d'un lien multiple

Il s'agit des réactions de types:

$$D{=}E \rightarrow D{+}E \tag{3.59}$$

$$G{+}D{=}E \rightarrow GD{+}E \tag{3.60}$$

où D et E sont des atomes ou groupes d'atomes reliés par un lien double ou triple. Ce genre de réaction montre parfois des vitesses spécifiques de réaction jusqu'à 10^6 fois plus lentes que celles prédites par les équations (3.49) ou (3.51) selon le cas. Bien que dans certains cas l'approche semi-empirique en donne une estimation acceptable sur un intervalle de température donné (fig. 3.30 et 3.31), d'autres cas démontrent une divergence plus importante telle que constatée à la figure 3.32. Les vitesses spécifiques de réactions provenant de la littérature pour ces cas sont données au tableau 3.5.

Le fait que l'approche semi-empirique reproduit bien les vitesses spécifiques des réactions agissant sur des liens simples mais beacoup moins pour celles mettant en jeu en une étape des liens multiples, l'on peut se demander si ces réactions sont réellement des réaction élémentaires. Il est fort possible qu'une réaction impliquant une transformation de liens multiples se produise en une séquence de plusieurs étapes élémentaires s'attaquant chacun sur un seul lien à la fois.

TABLEAU 3.5 PARAMÈTRES DE L'ÉQUATION (3.8) PRÉLEVÉS DANS LA LITTÉRATURE ET PARAMÈTRES DE RÉGRESSION POUR DES RÉACTIONS BIMOLÉCULAIRES - DESTRUCTION/RECOMBINAISON DE LIENS MULTIPLES.

réaction*	A	n	E_a	intervalle de température	référence	paramètres de régression	
	(L/mole s)		(J/mole)	(K)		ξ	ν
$O_2+H \rightleftharpoons O+OH$	2,20E11	0,0	70 250	700-2500	BAULCH *et al.*, 1972	0,72	13,5
$(10^7,10^9)$	1,23E14	-0,9	70 000	1300-1600	FRENKLACH *et al.*, 1984	0,53	14,2
	1,20E14	-0,9	69 100	1000-1700	WARNATZ, 1984	0,56	14,1
	5,15E13	-0,8	69 100	600-1400	BRANCH *et al.*, 1982	0,70	13,7
$O+OH \rightleftharpoons O_2+H$	1,00E13	-0,9	2 900	1300-1600	FRENKLACH *et al.*, 1984	0,68	13,9
$(10^7,10^9)$	2,50E10	0,0	0	300	BAULCH *et al.*, 1972	0,08	10,9
	7,10E12	-0,9	0	1000-1700	WARNATZ, 1984	0,46	14,2
$CO_2+H \rightleftharpoons CO+OH$	1,50E11	0,0	110 600	1000-3000	BAULCH *et al.*, 1976	0,91	16,7
$(10^7,10^9)$							
$CO+OH \rightleftharpoons CO_2+H$	1,51E04	1,3	-3 200	1000-1700	WESTBROOK *et al.*, 1984	1,11	16,8
$(10^7,10^9)$	4,40E03	1,5	-3 100	1000-1700	WARNATZ, 1984	0,09	16,5
	1,58E04	1,3	-2 900	300-2000	SARV *et al.*, 1989	0,07	16,6
$CO_2+O \rightleftharpoons CO+O_2$	2,75E09	0,0	183 300	1000-1700	WESTBROOK *et al.*, 1984	5,82	20,9
$(10^7,10^9)$	1,70E10	0,0	220 500	1500-3000	BAULCH *et al.*, 1976	8,43	31,7
$CO+O_2 \rightleftharpoons CO_2+O$	3,16E08	0,0	157 300	1000-1700	WESTBROOK *et al.*, 1984	-4,88	20,8
$(10^7,10^9)$	2,50E09	0,0	199 500	1500-3000	BAULCH *et al.*, 1976	-7,68	31,8
	1,60E10	0,0	171 500	500-2000	SARV *et al.*, 1989	-5,22	27,1
	2,80E09	0,0	193 400	500-2000	DRAKE *et al.*, 1989	-5,62	29,8
	2,50E09	0,0	116 200	1000-1700	CHANG *et al.*, 1986	-3,31	24,2

*Entre ( ) se trouvent l'ordre de grandeur de $\Delta G_i/RT$ à 300 et à 3000 K.

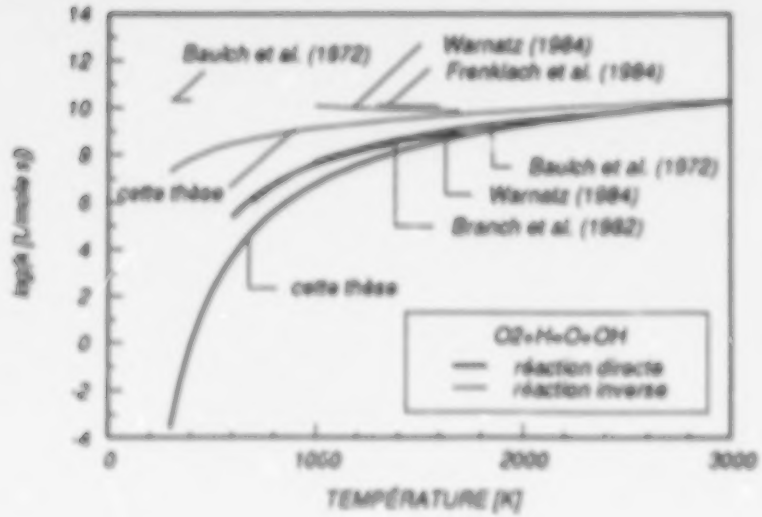

Figure 3.30 Vitesses spécifiques de la réaction bimoléculaire de décomposition de l'oxygène par l'hydrogène monoatomique.

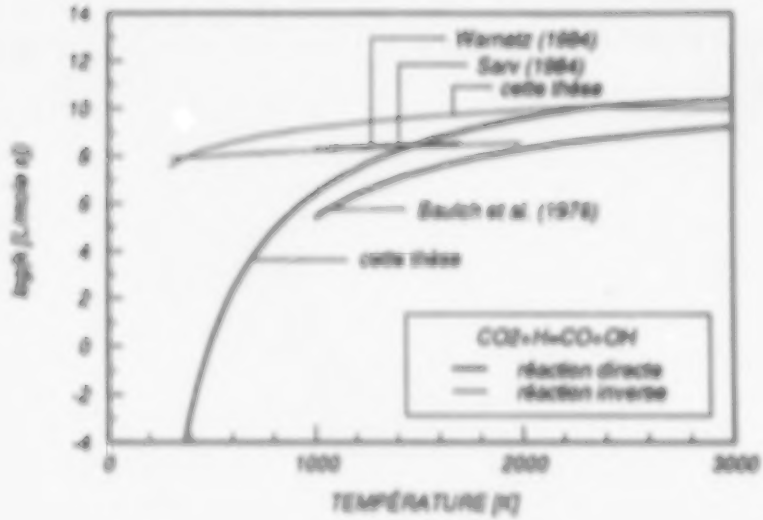

Figure 3.31 Vitesses spécifiques de la réaction bimoléculaire de décomposition du dioxyde de carbone par l'hydrogène monoatomique.

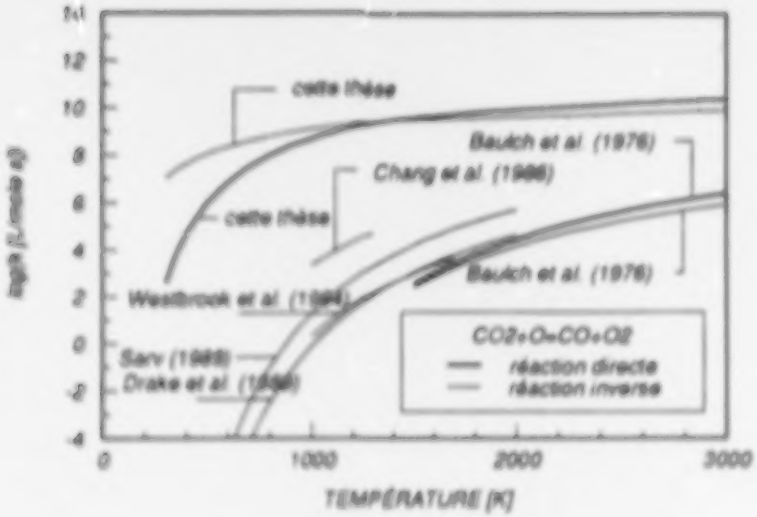

Figure 3.32 Vitesses spécifiques de la réaction bimoléculaire de décomposition du dioxyde de carbone par l'oxygène monoatomique.

d) Récapitulation des résultats de l'approche semi-empirique

Suite à l'analyse présentée dans les premières parties de cette section, il ressort que la vitesse spécifique d'une réaction est une fonction du changement d'énergie libre de Gibbs impliqué dans la réaction entre les produits et les réactifs surtout lorsque la valeur de ΔG_i est de signe positif, c'est-à-dire pour la direction thermodynamiquement défavorisée. En ce qui concerne la vitesse spécifique de la réaction inverse dont les produits sont plus stables que les réactifs, la vitesse spécifique de réaction dépend principalement de la fréquence de vibration. Dans ce cas, l'influence du changement d'énergie libre de Gibbs de la réaction devient beaucoup moins importante.

Pour une réaction élémentaire de dissociation en phase gazeuse:

$$ABC \rightarrow A+BC \tag{3.42}$$

impliquant la destruction d'un lien simple, sa vitesse de réaction peut être représentée par:

$$k_i = \left(\frac{k_b T}{h}\right)\exp\left(-0,95\frac{\Delta G_i}{RT} - 13 - \frac{1200}{T}\right) \tag{3.61}$$

Dans le cas de sa réaction inverse qui est bimoléculaire, celle-ci s'écrit:

$$k_{-i} = \left(\frac{k_b T}{h}\right)\left(\frac{RT}{P_{ref}}\right)\exp\left(-0,05\frac{\Delta G_{-i}}{RT} - 13 - \frac{1200}{T}\right) \tag{3.62}$$

Pour une réaction élémentaire bimoléculaire en phase gazeuse de type:

$$AB+C \rightarrow A+BC \tag{3.23}$$

impliquant une destruction et/ou une recombinaison d'un lien simple, la vitesse spécifique de réaction peut être représentée par l'équation:

$$k_i = \left(\frac{k_B T}{h}\right)\left(\frac{RT}{P_{ref}}\right)\exp\left(-0,95\frac{\Delta G_i}{RT} - 13 - \frac{1200}{T}\right)$$

$$\text{lorsque} \quad \frac{\Delta G_i}{RT} > 0 \tag{3.63}$$

et

$$k_i = \left(\frac{k_B T}{h}\right)\left(\frac{RT}{P_{ref}}\right)\exp\left(-0,05\frac{\Delta G_i}{RT} - 13 - \frac{1200}{T}\right)$$

$$\text{lorsque} \quad \frac{\Delta G_i}{RT} < 0 \tag{3.64}$$

Ces équations donnent une bonne estimation des vitesses spécifiques de réaction à des températures supérieures à 1000 K. Lorsqu'une réaction implique une destruction et/ou une recombinaison de liens multiples, l'approche semi-empirique devient moins fiable, ce qui remet en question le caractère élémentaire de ce genre de réaction.

L'approche semi-empirique, développée dans cette section dans le but de réaliser une modélisation cinétique du système Si-C-H, offre une technique simple et généralisée d'estimation de vitesses spécifiques de réaction. Cette approche est avantageuse pour obtenir des paramètres cinétiques lorsque ceux-ci ne sont pas disponibles autrement.

3.2.4 Cinétique du système Si(v)-CH$_4$

La méthode semi-empirique d'estimation des vitesses spécifiques de réaction résumée à la section 3.2.3d permet d'obtenir les fractions massiques des espèces considérées en fonction du temps pour le système chimique de synthèse du carbure de silicium.

À ce stade-ci, ne s'intéressant qu'à valider le mécanisme réactionnel du système chimique étudié à des températures supérieures à 2000 K, la modélisation cinétique ne traite que du cas en système fermé. L'objectif visé par cette étude est de mieux comprendre les processus transitoires menant à la formation du carbure de silicium à partir des précurseurs choisis. Considérer ultérieurement des conditions visant à reproduire les résultats obtenus en laboratoire serait d'un très grand intérêt mais cela dépasse les objectifs de ce chapitre.

a) Description du modèle

Le mélange initial prévu pour le modèle cinétique est un mélange homogène formé de silicium vapeur (considéré pré-évaporé par le plasma) et de méthane, dilués dans de l'argon ou de l'hydrogène. Le mécanisme cinétique met en jeu trente-quatre espèces chimiques identifiées au tableau 3.6 pour lesquelles les valeurs d'énergie libre de Gibbs nécessaires à l'estimation des vitesses spécifiques de réaction sont connues. Au total, les interactions chimiques entre ces espèces se produisent à travers cent soixante-seize réactions élémentaires réversibles listées au tableau 3.7.

TABLEAU 3.6 ESPÈCES CONSIDÉRÉES DANS LA MODÉLISATION CINÉTIQUE.

formule	nom	formule	nom
Ar	argon	C_4H	diacétylényle
H	hydrogène atomique	C_4H_2	diacétylène
H_2	hydrogène	C_6H	triacétylényle
C	carbone atomique	C_6H_2	triacétylène
C(s)	graphite	C_8H	tétracétylényle
CH	méthylidyne	C_8H_2	tétracétylène
CH_2	méthylène	Si	silicium atomique
CH_3	méthyle	Si(l)	silicium liquide
CH_4	méthane	SiC	carbure de silicium
C_2	carbone diatomique	SiC(s)	carbure de silicium
C_2H	acétylényle	SiC_2	carbure de silicium
C_2H_2	acétylène	SiH	silylidyne
C_2H_3	vinyle	SiH_2	silène
C_2H_4	éthylène	SiH_3	silyle
C_2H_5	éthyle	SiH_4	silane
C_2H_6	éthane	Si_2	silicium diatomique
C_4	carbone tétratomique	Si_2C	carbure de silicium

Ce système hétérogène implique trois espèces condensées: le silicium liquide, le carbone solide et le carbure de silicium solide (les valeurs thermodynamiques utilisées pour le carbure de silicium sont celles de la structure cristalline cubique (β-SiC)). Les transformations chimiques s'effectuent en phase vapeur à travers les réactions réversibles 1 à 167 du tableau 3.7. Les réactions 168 à 176 représentent les étapes de condensation et de co-condensation avec leurs réactions inverses contrôlées par l'équilibre thermodynamique. Aucune réaction de surface n'est considérée. Ceci est soutenu par le second mécanisme de carburation du silicium suggéré par INOUE *et al.*, 1989, stipulant que les poudres de SiC formées à partir d'un bloc de silicium irradié par un arc plasma se forment par réaction en phase gazeuse entre le silicium évaporé dans une première étape et le méthane.

Les limitations cinétiques dues à la diffusion des vapeurs à la surface des espèces condensées ont été négligées. Ceci suppose que les particules existent à l'état submicronique respectant la condition d'un nombre de Knudsen supérieur à l'unité:

$$K_n = \frac{\lambda_m}{d_p} \tag{3.65}$$

avec λ_m qui est le libre parcours moyen des molécules dans le gaz, et d_p, le diamètre des particules condensées. Cette situation représente le régime moléculaire où les processus de transfert sont contrôlés par l'interaction des molécules individuelles du gaz avec la particule.

Sur des gouttelettes submicroniques de silicium ou des particules de carbone de taille semblable, la formation d'une couche protectrice de carbure de silicium qui inhibe toute réaction près de la surface ne se produit pas. Pour une réaction se produisant strictement en phase condensée, on a observé, lorsque le silicium liquide mouille une surface de carbone, que le silicium et le carbone diffusent très rapidement l'un dans l'autre avec formation de SiC [O'DONNEL *et al.*, 1978]. Par ailleurs, à des températures de l'ordre de 2400 à 2900 *K* avec de forts gradients de température, on a aussi observé une précipitation abondante de carbure de silicium dans le silicium liquide [BECKMANN, 1963].

b) Technique de calcul

Le système mathématique du modèle cinétique impliquant *n* espèces chimiques et *m* réactions élémentaires forme un système de *n* équations différentielles représentant l'apparition ou la disparition de chaque espèce en fonction du temps. Ces équations se regroupent sous la formulation générale suivante:

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{N_i}{V}\right) = \sum_{j=1}^{m} \nu_{i,j} k_j \prod_{s=1}^{n} \left(\frac{N_s}{V}\right)^{\delta_{s,j}} \tag{3.66}$$

où N_i est la quantité molaire de l'espèce gazeuse i, k_j, la vitesse spécifique de la réaction j, $\nu_{i,j}$ et $\delta_{s,j}$, des coefficients stœchiométriques relatifs aux espèces impliquées et à leur position dans la réaction j (voir la liste des symboles en annexe). Le volume, V, du système est calculé par la loi des gaz parfaits, en négligeant la contribution des espèces condensées:

$$V = \sum_{i=1}^{k} \frac{N_i R T}{P} \tag{3.67}$$

TABLEAU 3.7 RÉACTIONS RÉVERSIBLES CONSIDÉRÉES DANS LA MODÉLISATION CINÉTIQUE.

	réaction
1	$H_2=2H$
2	$CH_4=CH_3+H$
3	$CH_4+H=CH_3+H_2$
4	$CH_4+CH_2=2CH_3$
5	$CH_4+CH=CH_3+CH_2$
6	$CH_4+C=CH_3+CH$
7	$CH_4+C_2H_5=CH_3+C_2H_6$
8	$CH_4+C_2H_4=CH_3+C_2H_5$
9	$CH_4+C_2H_3=CH_3+C_2H_4$
10	$CH_4+C_2H_2=CH_3+C_2H_3$
11	$CH_4+C_2H=CH_3+C_2H_2$
12	$CH_4+C_2=CH_3+C_2H$
13	$CH_4+C_3H=CH_3+C_3H_2$
14	$CH_4+C_3=CH_3+C_3H$
15	$CH_4+SiH_3=CH_3+SiH_4$
16	$CH_4+SiH_2=CH_3+SiH_3$
17	$CH_4+SiH=CH_3+SiH_2$
18	$CH_4+Si=CH_3+SiH$
19	$CH_3=CH_2+H$
20	$CH_3+H=CH_2+H_2$
21	$CH_3+CH=2CH_2$
22	$CH_3+C=CH_2+CH$
23	$CH_3+C_2H_5=CH_2+C_2H_6$
24	$CH_3+C_2H_4=CH_2+C_2H_5$
25	$CH_3+C_2H_3=CH_2+C_2H_4$
26	$CH_3+C_2H_2=CH_2+C_2H_3$
27	$CH_3+C_2H=CH_2+C_2H_2$
28	$CH_3+C_2=CH_2+C_2H$
29	$CH_3+C_3H=CH_2+C_3H_2$
30	$CH_3+C_3=CH_2+C_3H$
31	$CH_3+SiH_3=CH_2+SiH_4$
32	$CH_3+SiH_2=CH_2+SiH_3$
33	$CH_3+SiH=CH_2+SiH_2$
34	$CH_3+Si=CH_2+SiH$
35	$CH_2=CH+H$
36	$CH_2+H=CH+H_2$
37	$CH_2+C=2CH$
38	$CH_2+C_2H_5=CH+C_2H_6$
39	$CH_2+C_2H_4=CH+C_2H_5$
40	$CH_2+C_2H_3=CH+C_2H_4$
41	$CH_2+C_2H_2=CH+C_2H_3$
42	$CH_2+C_2H=CH+C_2H_2$
43	$CH_2+C_2=CH+C_2H$
44	$CH_2+C_3H=CH+C_3H_2$
45	$CH_2+C_3=CH+C_3H$

	réaction
46	$CH_2+SiH_3=CH+SiH_4$
47	$CH_2+SiH_2=CH+SiH_3$
48	$CH_2+SiH=CH+SiH_2$
49	$CH_2+Si=CH+SiH$
50	$CH=C+H$
51	$CH+H=C+H_2$
52	$CH+C_2H_5=C+C_2H_6$
53	$CH+C_2H_4=C+C_2H_5$
54	$CH+C_2H_3=C+C2H_4$
55	$CH+C_2H_2=C+C_2H_3$
56	$CH+C_2H=C+C_2H_2$
57	$CH+C_2=C+C_2H$
58	$CH+C_3H=C+C_3H_2$
59	$CH+C_3=C+C_3H$
60	$CH+SiH_3=C+SiH_4$
61	$CH+SiH_2=C+SiH_3$
62	$CH+SiH=C+SiH_2$
63	$CH+Si=C+SiH$
64	$CH+Si=SiC+H$
65	$CH+Si_2=Si_2C+H$
66	$C+SiH=SiC+H$
67	$C+Si=SiC$
68	$C+Si_2=Si_2C$
69	$C_2H_4=2CH_3$
70	$C_2H_4=C_2H_3+H$
71	$C_2H_4+H=C_2H_3+H_2$
72	$C_2H_4+C_2H_4=2C_2H_5$
73	$C_2H_4+C_2H_3=C_2H_5+C_2H_4$
74	$C_2H_4+C_2H_2=C_2H_5+C_2H_3$
75	$C_2H_4+C_2H=C_2H_5+C_2H_2$
76	$C_2H_4+C_2=C_2H_5+C_2H$
77	$C_2H_4+C_3H=C_2H_5+C_3H_2$
78	$C_2H_4+C_3=C_2H_5+C_3H$
79	$C_2H_4+SiH_3=C_2H_5+SiH_4$
80	$C_2H_4+SiH_2=C_2H_5+SiH_3$
81	$C_2H_4+SiH=C_2H_5$
82	$C_2H_4+Si=C_2H_5+SiH$
83	$C_2H_3=C_2H_2+H$
84	$C_2H_3+H=C_2H_2+H_2$
85	$C_2H_3+C_2H_3=2C_2H_4$
86	$C_2H_3+C_2H_2=C_2H_4+C_2H_3$
87	$C_2H_3+C_2H=C_2H_4+C_2H_2$
88	$C_2H_3+C_2=C_2H_4+C_2H$
89	$C_2H_3+C_3H=C_2H_4+C_3H_2$
90	$C_2H_3+C_3=C_2H_4+C_3H$

TABLEAU 3.7 RÉACTIONS RÉVERSIBLES CONSIDÉRÉES DANS LA MODÉLISATION CINÉTIQUE. -suite-

	réaction
91	$C_2H_2+SiH_4=C_2H_4+SiH_3$
92	$C_2H_2+SiH_3=C_2H_3+SiH_3$
93	$C_2H_2+SiH=C_2H_3+SiH_2$
94	$C_2H_2+Si=C_2H_2+SiH$
95	$C_2H_3=C_2H_2+H$
96	$C_2H_3+H=C_2H_2+H_2$
97	$C_2H_3+C_2H_2=2C_2H_2$
98	$C_2H_3+C_2H=C_2H_2+C_2H_2$
99	$C_2H_3+C_2=C_2H_2+C_2H$
100	$C_2H_3+C_4H=C_2H_2+C_4H_2$
101	$C_2H_3+C_4=C_2H_2+C_4H$
102	$C_2H_3+SiH_4=C_2H_4+SiH_3$
103	$C_2H_3+SiH_3=C_2H_2+SiH_4$
104	$C_2H_3+SiH=C_2H_2+SiH_2$
105	$C_2H_3+Si=C_2H_2+SiH$
106	$C_2H_2=C_2H+H$
107	$C_2H_2+H=C_2H+H_2$
108	$C_2H_2+C_2H=2C_2H$
109	$C_2H_2+C_2=C_2H+C_2H$
110	$C_2H_2+C_4H=C_2H+C_4H_2$
111	$C_2H_2+C_4=C_2H+C_4H$
112	$C_2H_2+SiH_4=C_2H+SiH_4$
113	$C_2H_2+SiH_3=C_2H+SiH_3$
114	$C_2H_2+SiH=C_2H+SiH_2$
115	$C_2H_2+Si=C_2H+SiH$
116	$C_2H=C_2+H$
117	$C_2H+H=C_2+H_2$
118	$C_2H+C_2H=C_4H_2+H$
119	$C_2H+C_2=2C_2H$
120	$C_2H+C_4H=C_2H+C_4H_2$
121	$C_2H+C_4=C_2H+C_4H$
122	$C_2H+SiH_4=C_2H+SiH_4$
123	$C_2H+SiH_3=C_2H+SiH_3$
124	$C_2H+SiH=C_2H+SiH_2$
125	$C_2H+Si=C_2H+SiH$
126	$C_2H=C_2+H$
127	$C_2H+H=C_2+H_2$
128	$C_2H+C_4H=C_2+C_4H_2$
129	$C_2H+C_4=C_2+C_4H$
130	$C_2H+SiH_4=C_2+SiH_4$
131	$C_2H+SiH_3=C_2+SiH_3$
132	$C_2H+SiH=C_2+SiH_2$
133	$C_2H+Si=C_2+SiH$
134	$C_2H+Si=SiC_2+H$
135	$C_2+SiH=SiC_2+H$

	réaction
136	$C_2+Si=SiC_2$
137	$C_4H_2=C_4H+H$
138	$C_4H_2=2C_2H$
139	$C_4H_2+H=C_4H+H_2$
140	$C_4H_2+C_4=2C_4H$
141	$C_4H_2+SiH_4=C_4H+SiH_4$
142	$C_4H_2+SiH_3=C_4H+SiH_3$
143	$C_4H_2+SiH=C_4H+SiH_2$
144	$C_4H_2+Si=C_4H+SiH$
145	$C_4H=C_4+H$
146	$C_4H+H=C_4+H_2$
147	$C_4H+SiH_4=C_4+SiH_4$
148	$C_4H+SiH_3=C_4+SiH_3$
149	$C_4H+SiH=C_4+SiH_2$
150	$C_4H+Si=C_4+SiH$
151	$SiH_4=SiH_3+H$
152	$SiH_4+H=SiH_3+H_2$
153	$SiH_4+SiH_3=2SiH_3$
154	$SiH_4+SiH=SiH_3+SiH_2$
155	$SiH_4+Si=SiH_3+SiH$
156	$SiH_3=SiH_2+H$
157	$SiH_3+H=SiH_2+H_2$
158	$SiH_3+SiH=2SiH_2$
159	$SiH_3+Si=SiH_2+SiH$
160	$SiH_2=SiH+H$
161	$SiH_2+H=SiH+H_2$
162	$SiH_2+Si=2SiH$
163	$SiH=Si+H$
164	$SiH+H=Si+H_2$
165	$SiH+Si=Si_2+H$
166	$SiH+SiC=Si_2C+H$
167	$Si_2=2Si$
168	$C=C(s)$
169	$C_2=2C(s)$
170	$C_4=4C(s)$
171	$Si=Si(l)$
172	$Si_2=2Si(l)$
173	$SiC=SiC(s)$
174	$C+Si_2C=2SiC(s)$
175	$Si+SiC_2=2SiC(s)$
176	$Si_2C+SiC_2=3SiC(s)$

Pour simplifier l'intégration numérique, le volume est traité comme une constante entre deux étapes de calcul. Cette simplification ne pose pas de problème puisque, pour un pas d'intégration suffisamment petit, la variation de ce paramètre est négligeable. Il doit cependant être recalculé après chaque étape de calcul. Pour fins de vérification, la masse du système est recalculée périodiquement pour s'assurer de la conservation de la masse.

Ce système de n équations interdépendantes ne peut être résolu que par une méthode numérique utilisant un pas suffisamment petit pour assurer la convergence. La méthode d'intégration choisie est celle du *"Backward Differentiation Multistep Formula"* développée par GEAR, 1971a. Couplée à un prédicteur-correcteur, la méthode recherche à chaque étape de calcul le pas d'intégration maximum afin de réduire le temps d'exécution tout en assurant la stabilité du système.

Résolue sur ordinateur micro VAX, le logiciel de modélisation utilise l'algorithme DIFSUB élaboré par GEAR, 1971b, de même que deux segments de programme DECOMP et SOLVE qu'on retrouve en annexe du livre d'algèbre linéaire de STRANG, 1980. Ces instructions, nécessaires au sous-programme DIFSUB, réalisent une résolution matricielle classique par élimination de Gauss pour résoudre le système:

$$J(Y^{it})X = -F(Y^{it}) \tag{3.68}$$

en posant

$$Y^{it+1} = Y^{it} + X \tag{3.69}$$

où it est l'itération en cours pour le processus de convergence, Y, le vecteur des variables dépendantes, $F(Y^{it})$, le vecteur des fonctions des équations différentielles, et $J(Y^{it})$, le Jacobien de équations différentielles composé de n^2 termes:

$$\frac{\partial(dN_i^{it}/dt)}{\partial N_k} \tag{3.70}$$

c) **Résultats**

L'étude cinétique donne une indication du comportement réactionnel des différentes espèces chimiques présentes dans le réacteur en fonction du temps. Cette partie est importante pour identifier les temps de réaction nécessaires à la formation du carbure de silicium en fonction des conditions d'opération. Trois paramètres ont été étudiés: la température (2400 et 2600 K), le rapport molaire $Si(v)/CH_4$ dans mélange initial (1,0 et 1,5), et l'influence de la dilution du système dans l'argon et l'hydrogène (dans un rapport molaire de 10,0 par rapport au silicium). Le mélange initial considéré pour la modélisation constitue une vapeur de silicium évaporée par plasma mélangée avec du méthane utilisé comme gaz de trempe. Le contact entre la vapeur de silicium et le méthane froid abaisse la température du système à la température de réaction.

La figure 3.33 donne un résultat typique des comportements cinétiques des espèces du système étudié. Il s'agit d'un mélange molaire initial $Si(v)/CH_4$=1,0, Ar/Si(v)=10,0 à 2400 *K* et 101,3 *kPa*. En moins de 10^{-7} *s* après l'initiation de la réaction, le silicium vapeur qui se retrouve à une température nettement inférieure à son point de rosée (autour de 3500 *K*) se condense en silicium liquide avant même que le méthane n'ait amorcé un craquage thermique. Ceci abaisse rapidement la pression de vapeur du silicium à la valeur d'équilibre avec sa phase condensée. En conséquence, aucune carburation du silicium ne se produit à ce stade. Cette situation n'est pas influencée par le rapport atomique C/Si du système, ni par la présence d'hydrogène comme gaz de dilution comme le montrent les figures 3.34 à 3.37. Il apparaît de toute évidence que le silicium liquide forme un aérosol liquide en accord avec la théorie classique de nucléation [KOTAKE *et al.*, 1981] et observé expérimentalement par KONDO *et al.*,1986. Cette condensation se produit dans la modélisation cinétique en moins de 10^{-7} seconde à 2400 *K* comme à 2600 *K*.

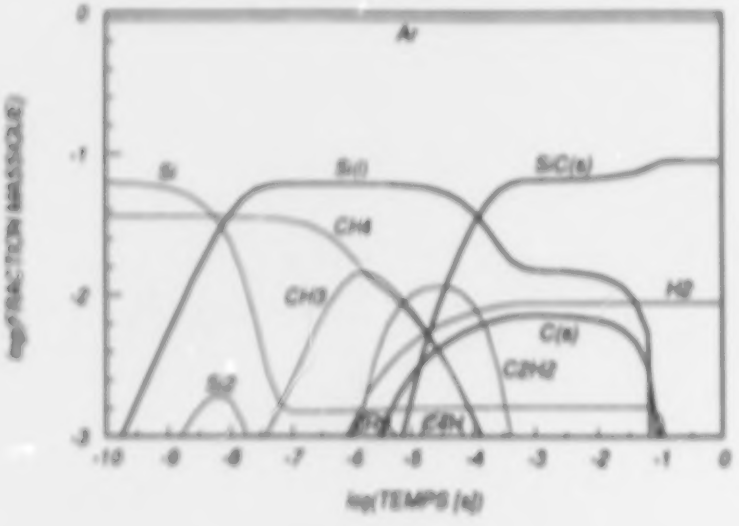

Figure 3.33 Fractions massiques du système Si-C-H-Ar en fonction du temps à 2400 *K* et 101,3 *kPa*. Rapports molaires initiaux: $CH_4/Si(v)$=1,0, Ar/Si(v)=10,0.

Par la suite, le méthane amorce une décomposition pour former des espèces actives. Ce n'est qu'à ce moment que la carburation du silicium débute car ces dernières réagissent avec la vapeur de silicium pour former le SiC qui se condense à son tour.

Entre 10^{-5} et 3×10^{-5} *s* de réaction, il s'installe un pseudo-état d'équilibre caractérisé par un maximum de la teneur massique du carbone libre dans le système. Celui-ci apparaît dès que la pyrolyse des hydrocarbures gazeux est bien amorcée, un peu avant l'apparition du SiC (entre 10^{-6} et 10^{-5} *s*) et se co-condense avec ce dernier. Cette situation a pour effet de réduire rapidement les

concentrations des hydrocarbures gazeux, ce qui inhibe la carburation de la vapeur de silicium présente. Si le temps de réaction est suffisamment long, le carbone solide finit par réagir avec le silicium pour compléter la réaction jusqu'à l'équilibre thermodynamique. L'équilibre survient à 2400 K vers 0,1 s.

Une température de réaction plus élevée accélère le taux de réaction en général (fig. 3.34). À 2600 K, l'équilibre est atteint en 10^{-2} s par rapport à 10^{-1} s à 2400 K (fig. 3.34). Cependant, avant que ne survienne l'équilibre thermodynamique, le phénomène de pseudo-état d'équilibre se reproduit avec une condensation de carbone libre plus importante, ce qui inhibe davantage la formation de SiC à ce stade. À 10^{-1} s de réaction, le mélange d'espèces condensées comporte sur une base massique: 55,4% de SiC, 27,7% de silicium libre et 16,9% de carbone libre à 2600 K, alors qu'il est de 74,5% de SiC, 17,2% de silicium libre et 8,3 de carbone libre à 2400 K. Ce n'est qu'à l'équilibre thermodynamique que la conversion de 100% du Si en SiC est atteinte.

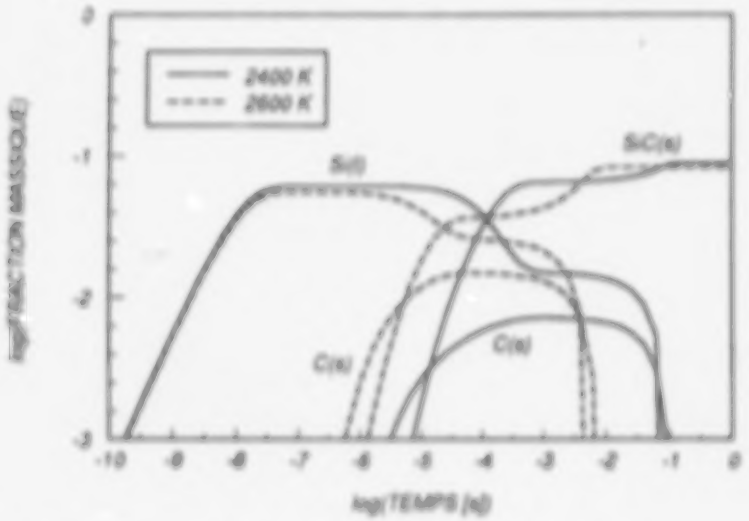

Figure 3.34 Fractions massiques des espèces condensées du système Si-C-H-Ar en fonction du temps à 101,3 kPa. Rapports molaires initiaux: CH_4/Si(v)=1,0, Ar/Si(v)=10,0.

Un excès de méthane dans le mélange initial favorise mieux la conversion du silicium condensé en carbure de silicium. En effet, la concentration massique d'équilibre thermodynamique du SiC est déjà atteinte en 3×10^{-3} s à 2400 K, pour un mélange initial de rapport molaire CH_4/Si de 1,5 dilué dans l'argon, avant même que l'équilibre total soit atteint (survenant vers 10^{-1} s) (fig. 3.35). Le surplus de méthane assure une concentration suffisante d'hydrocarbures gazeux découlant de sa pyrolyse, dont l'acétylène, C_2H_2, qui carburent complètement le silicium libre avant que le carbone solide qui se co-forme n'entrave momentanément la réaction. Soumettre le mélange

sur-stœchiométrique (rapport molaire initial CH_4/Si de 1,5) à 2600 *K* favorise la dégradation des composés acétyléniques en carbone solide qui a pour effet de ralentir la synthèse du SiC. À 2600 *K*, malgré une réaction globale intense, la conversion complète du silicium en SiC n'est atteinte qu'en 3×10^{-2} *s* alors qu'elle est pleinement atteinte en 3×10^{-3} *s* à 2400 *K*. En situation sur-stœchiométrique, il se forme toutefois du carbone libre qui persistera à l'équilibre thermodynamique.

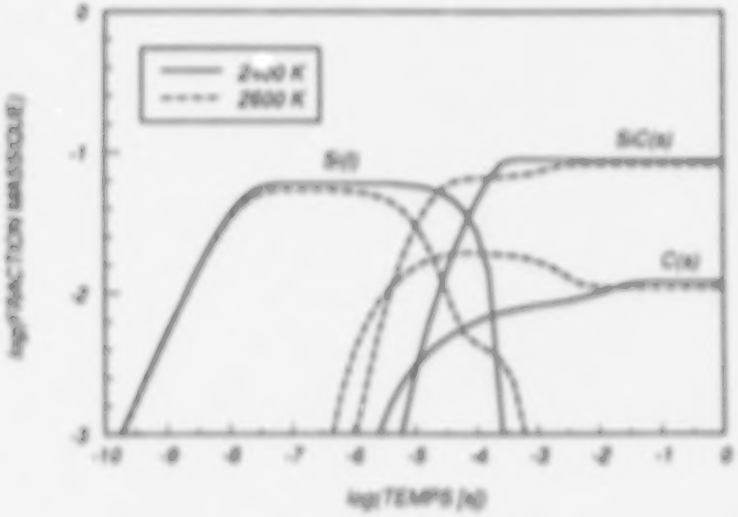

Figure 3.35 Fractions massiques des espèces condensées ., système Si-C-H-Ar en fonction du temps à 101,3 *kPa*. Rapports molaires initiaux: CH_4/Si(v)=1,5, Ar/Si(v)=10,0.

Diluer le système réactionnel dans de l'hydrogène a pour effet de réduire la formation de carbone libre mais a pour effet secondaire de retarder d'un facteur deux à trois le temps d'apparition du SiC (fig. 3.36) par rapport à celui observé pour les mélanges initiaux respectifs dilués dans l'argon et soumis aux mêmes conditions de température et pression (fig. 3.34). Cette situation est causée par un retard induit par l'excès d'hydrogène dans la pyrolyse du méthane, rendu plus résistant au craquage thermique.

L'utilisation de l'hydrogène a comme avantage théorique de réduire la teneur du carbone libre, ce qui est cinétiquement favorable pour les mélanges initiaux sur-stœchiométriques (fig. 3.37) car, à des températures entre 2400 *K* et 2600 *K*, la formation du carbone libre est moins favorisée par rapport aux cas dilués dans l'argon (fig. 3.35). Au delà de 2600 *K*, il n'est plus favorisé à l'équilibre au profit de l'acétylène (voir le diagramme d'équilibre thermodynamique correspondant, fig. 3.10). Toutefois, comme le carbone condensé est plus stable en deçà de 2400 *K* malgré la

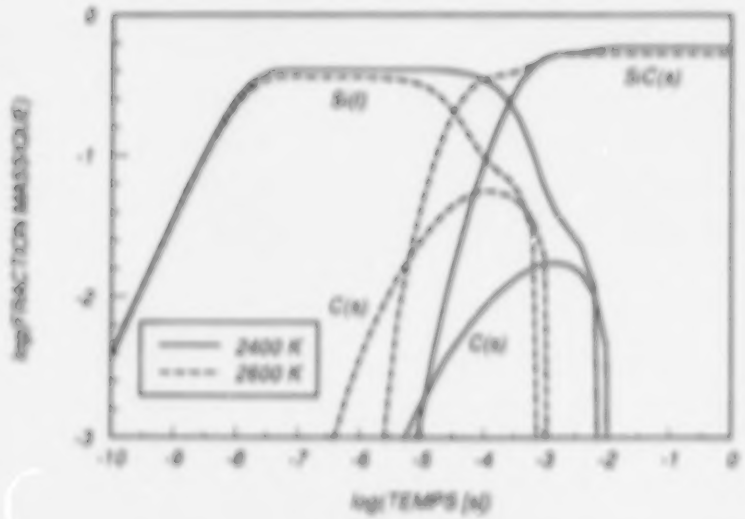

Figure 3.36 Fractions massiques des espèces condensées du système Si-C-H en fonction du temps à 101,3 *kPa*. Rapports molaires initiaux: $CH_4/Si(v)=1,0$, $H_2/Si(v)=10,0$.

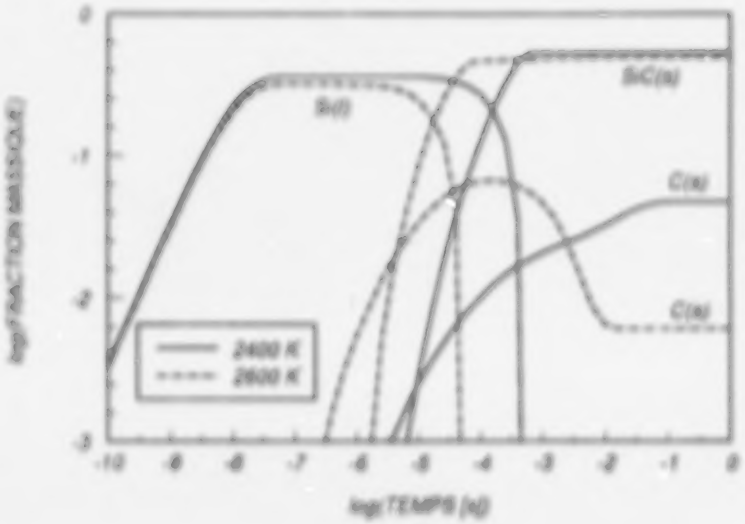

Figure 3.37 Fractions massiques des espèces condensées du système Si-C-H en fonction du temps à 101,3 *kPa*. Rapports molaires initiaux: $CH_4/Si(v)=1,5$, $H_2/Si(v)=10,0$.

présence d'un excès d'hydrogène, un refroidissement de la température du système risque de provoquer une condensation de carbone libre, d'autant plus qu'à la fin de la réaction, le système foisonne de sites actifs par la multitude de particules de carbone déjà formées et de SiC.

---

4. ÉTUDE EXPÉRIMENTALE

4.1 Système réactionnel

Le système réactionnel retenu pour la synthèse du carbure de silicium est la carburation directe du silicium par le méthane dont la réaction globale est donnée par l'équation (3.6):

$$Si(s) + CH_4 \rightarrow SiC(s) + 2H_2 \qquad (3.6)$$

Une poudre de silicium est évaporée par le plasma et est ensuite mélangée avec le méthane afin d'induire l'étape de carburation. Procédant en phase vapeur, il y a formation de particules submicroniques de SiC.

L'étude des équilibres thermodynamiques élaborée au chapitre trois a montré que la carburation du silicium est favorisée à des températures supérieures au point de fusion du métal. Ceci a d'ailleurs été confirmé expérimentalement par les travaux de YAMADA *et al.*,1986. Par ailleurs, l'étude cinétique décrite à la section 3.2.4 montre que la carburation d'une vapeur de silicium par le méthane au delà de 2400 *K* est passablement avancée après 1 *ms* suivant l'initiation de la réaction. Puisque de hautes températures sont nécessaires pour induire et accélérer la réaction, et puisque la formation de particules submicroniques est un objectif à atteindre, la technologie des plasmas est un excellent candidat pour la synthèse du SiC [AKASHI, 1985].

4.2 Montage expérimental

Un schéma-bloc du montage expérimental est présenté à la figure 4.1. Il se compose d'une source de plasma suivie de la zone d'évaporation dans laquelle le silicium métallique est introduit. La réaction de carburation se produit lorsque la vapeur de silicium est mise en contact avec le méthane introduit avec les gaz de trempe. Les particules de SiC formées dans la chambre de condensation sont récupérées dans un système par voie humide et sur un filtre. Chacune des pièces du montage est décrite en détail dans les sections suivantes de même que les parties connexes au montage.

4.2.1 Source de plasma

Le générateur thermique utilisé est un chalumeau à plasma à courant continu de 35 *kW*. De conception standard, la cathode est en tungstène thorié et l'anode est une tuyère en cuivre de 5 *mm* de diamètre interne dans laquelle s'accroche l'arc électrique. Un mélange argon-hydrogène ou argon-azote servant de gaz plasmagène est soufflé tangentiellement dans la tuyère grâce à un diffuseur de gaz en alumine séparant les deux électrodes. Le mouvement tangentiel des gaz assure le déplacement continuel du point d'attache de l'arc électrique à l'intérieur de la tuyère, ce qui répartit la charge thermique sur une grande surface de l'électrode.

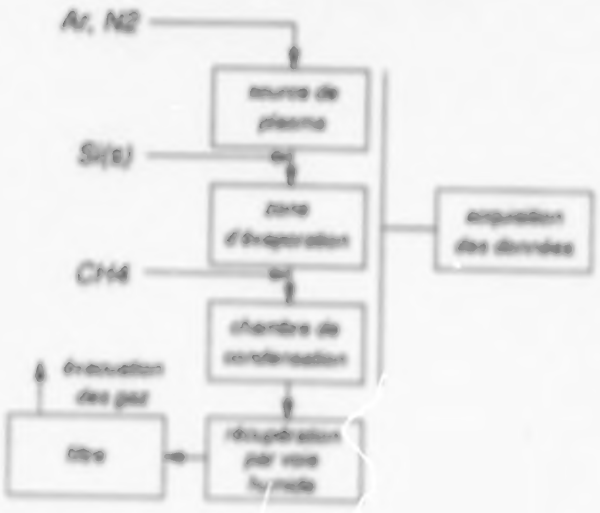

Figure 4.1 Schéma-bloc du montage expérimental

La présence d'hydrogène ou d'azote est nécessaire pour accroître la tension de l'arc et les puissances du plasma pour un courant constant inférieur à 500 *A*. L'étude des équilibres thermodynamiques décrite au chapitre trois a montré que l'utilisation de l'azote comme gaz plasmagène est acceptable du fait que la présence de carbone dans le système inhibe la possible formation de nitrure de silicium au delà de 1700 *K* au profit du carbure de silicium.

4.2.2 Alimentation des réactifs

Les méthodes d'évaporation/recondensation par plasma de matériaux impliquant une réaction chimique subséquente ou associée se regroupent sous ce que AKASHI, 1985, appelle les *procédés réactionnels d'évaporation par plasma*. Pour ces procédés, il existe deux principales façons d'alimenter un réacteur à plasma d'un précurseur solide

La première façon est la plus simple à réaliser techniquement. Elle consiste à introduire pneumatiquement une poudre dans le plasma. Que ce soit au pied d'un plasma à courant continu soufflé [KONG *et al.*, 1986], à travers un arc transféré [MITROFANOV *et al.*, 1981], ou au centre d'une flamme produite par un générateur hautes fréquences [SATYANARAYAMA *et al.*, 1976], l'objectif vise à évaporer la poudre par transfert direct de chaleur entre le plasma et les particules. Le choix de la technique d'alimentation et du type de plasma dépend de la nature chimique des produits à alimenter et du besoin ou non d'accroître le temps de résidence des particules dans la flamme pour compléter l'évaporation.

La deuxième façon consiste à utiliser le matériau ou un composite du matériau à évaporer comme électrode sur laquelle l'arc électrique est appliqué directement [KUHN, 1963]. On a affaire à des électrodes consumables, ou à un four à arc transféré dans lequel le métal fondu sert d'anode [SHAH *et al.*, 1987].

Dans le procédé faisant l'objet de cette thèse, l'alimentation en continu de la poudre de silicium s'effectue pneumatiquement. Compte tenu des hautes températures au voisinage du plasma, le silicium peut être introduit par une sonde en acier inoxydable à paroi refroidie à l'eau (fig. 4.2a). Cependant, la difficulté rencontrée avec ce dispositif est le blocage éventuel de son ouverture par la condensation des vapeurs environnantes sur l'extrémité refroidie de la sonde. Comme alternative, une sonde double en alumine est proposée (fig. 4.2b). N'étant pas refroidie directement, elle favorise moins la déposition des vapeurs condensables à son extrémité. L'utilisation d'un gaz de gainage entre les deux tubes d'alumine prévient la surchauffe et la possible fusion du bout de la sonde de même que la fusion de la poudre de silicium à l'intérieur du tube interne.

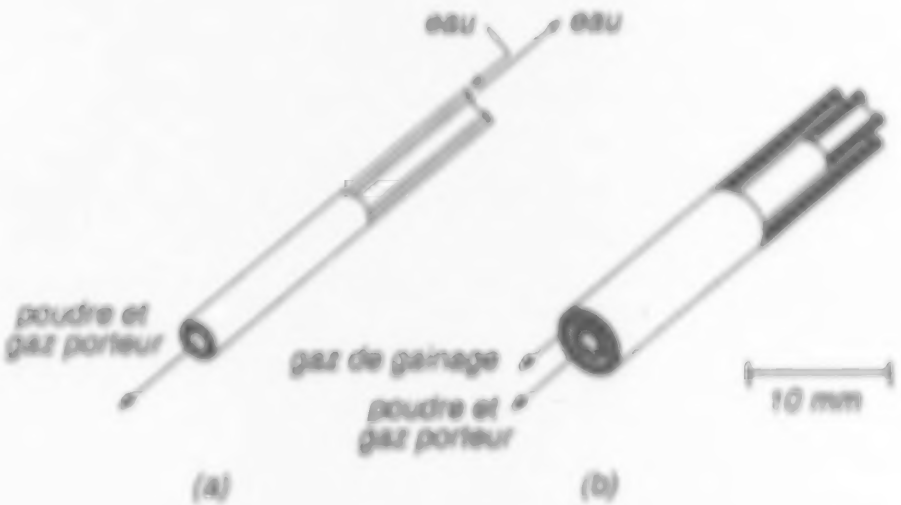

Figure 4.2 Sondes utilisées pour l'alimentation pneumatique des poudres de silicium dans le réacteur à plasma. a) sonde à parois refroidies à l'eau. b) sonde double en alumine.

4.2.3 Zone d'évaporation

L'étape d'évaporation du silicium est primordiale car le temps de réaction permis dans un réacteur à plasma est très court et insuffisant pour carburer une grosse particule de silicium fondu de plusieurs micromètres de diamètre, dans une zone refroidie par le méthane et les gaz de trempe. En conséquence, la chambre de vaporisation qu'on retrouve dans le voisinage immédiat de l'anode du chalumeau doit favoriser le contact entre le plasma et les particules pour évaporer la poudre. Une fois évaporé, le silicium se carbure très rapidement au contact du méthane.

Différentes configurations de la zone d'évaporation ont été étudiées. Toutefois, puisque les résultats obtenus avec une configuration ont mené au développement de la suivante, les descriptions de celles-ci n'apparaissent qu'au chapitre suivant avec les résultats et discussions. Il s'agit d'un réacteur avec évaporation des particules en vol, suivi d'un réacteur dans lequel le silicium est évaporé à partir d'une pièce solide, pour terminer avec un réacteur rotatif à paroi chaude avec alimentation continue de la poudre de silicium.

4.2.4 Condensation et récupération des produits

À la sortie du réacteur, les produits pénètrent dans la chambre de condensation formée d'un tube en acier de 550 *mm* de longueur et de 95 *mm* de diamètre interne, dont la paroi interne est refroidie à l'eau (fig. 4.3). À ce niveau, la chaleur résiduelle des gaz est évacuée, la réaction se termine, les vapeurs métalliques et céramiques se condensent.

Comme les particules produites par plasma ont un diamètre de l'ordre de 10 à 300 *nm*, il peut résulter pour les carbures, les nitrures et surtout pour les métaux et les alliages un caractère pyrophorique lorsque les poudres sont exposées à l'air ou à l'humidité. Pour protéger les particules de l'oxydation, MITROFANOV *et al.*, 1981, entreposent les poudres dans du benzène anhydre. L'entreposage des particules dans du méthanol cause une oxydation partielle. Pour la même raison, BENMASSAOUD, 1987, et ROSS *et al.*, 1988, ont adapté un réacteur qui mouille les particules dès leur formation avec une huile organique qui a un point d'ébullition élevé et une faible viscosité.

Prenant en considération ce problème potentiel pour les particules de carbure de silicium, les poudres sont récupérées par un système de collection par voie humide (fig. 4.3). Le liquide organique est introduit tangentiellement au niveau du venturie (point A), ou axialement dans le haut de la chambre de condensation (point B). Le liquide utilisé est une huile aliphatique de dix à douze atomes de carbone dont le nom commercial est SHELL-SOL 715. Le choix de cet hydrocarbure, testé préalablement par BENMASSAOUD, 1987, se base sur sa faible viscosité, $\eta \approx 1{,}09 \times 10^{-3}\ kg\,m^{-1}\,s$ à 313 *K* (comparable à l'eau), son point d'ébullition élevé, 443 *K*, son point d'éclair élevé, 325 *K*, et sa non-toxicité puisqu'il ne contient pas de composés aromatiques.

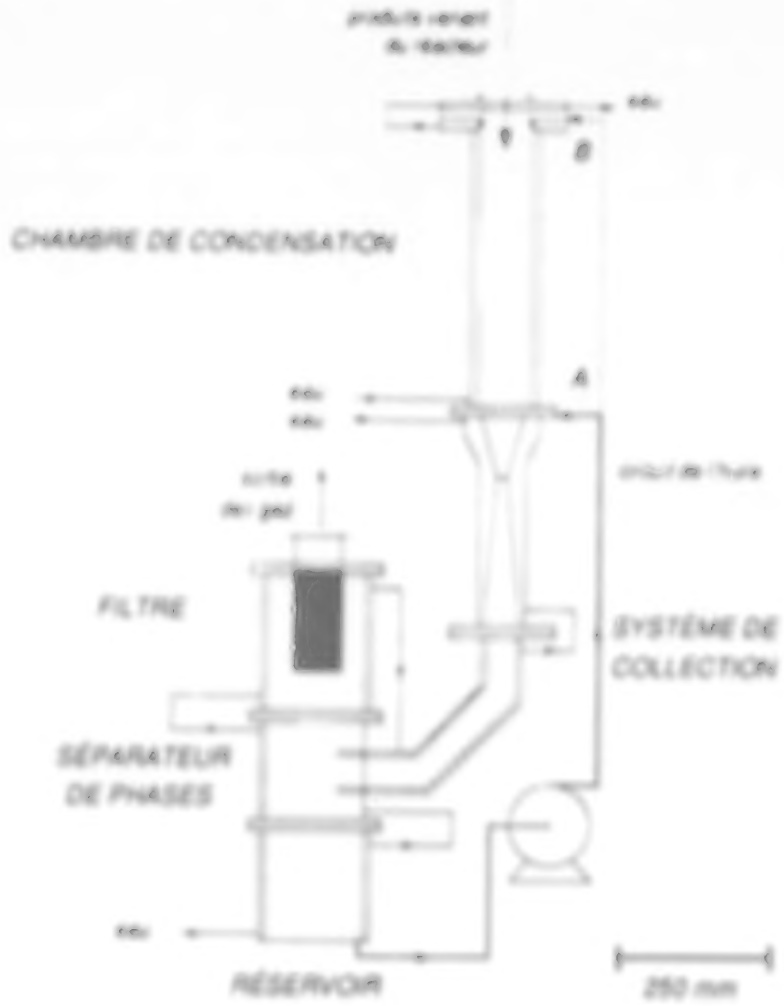

Figure 4.3 Système de condensation et de collection des particules.

La suspension des particules dans le liquide organique est séparée de l'écoulement de gaz par gravité dans un réservoir cylindrique. Elle est recirculée dans le système de collection pour accroître sa concentration en particules. Une pompe à diaphragmes en polypropylène assure la circulation du liquide à un débit de 6 L/min.

À la fin de chaque expérience, la poudre formée se retrouve dans le réservoir après avoir purgé la ligne du liquide organique avec un jet d'argon. Au besoin, les particules sont ensuite séparées du liquide par sédimentation puis séchées.

Juste avant l'évacuation des gaz à la sortie de l'appareillage de collection des particules, un filtre cylindrique en inconel de 200 mm de long, 100 mm de diamètre externe, 2 mm d'épaisseur, et d'une porosité de 10 µm est ajouté. S'y déposent les quantités de particules encore transportées par les gaz à ce niveau. Sa forme cylindrique et sa position facilitent son nettoyage à la fin de la manipulation.

4.2.5 Liquide circulant au montage

Chaque partie du montage est refroidie à l'eau afin d'éviter une surchauffe des pièces métalliques et des joints d'étanchéité dus à la présence de gaz chauds circulant à l'intérieur du procédé. L'ensemble anode-cathode du chalumeau est refroidi par de l'eau désionisée à haute pression de 1,7 MPa. Les autres pièces sont refroidies par de l'eau à basse pression de 415 kPa.

Les températures sont mesurées par des thermocouples en cuivre-constantan placés aux entrées et sorties des circuits d'eau des différentes parties du montage. Les températures, de même que la tension et le courant du chalumeau sont relevés avec un acquisiteur de données HP 8550A. Les mesures sont commandées par un mini-ordinateur HP 85. Ce dernier traite les données et calcule les bilans énergétiques dans le chalumeau, le réacteur, la chambre de trempe et la chambre de condensation. À intervalles de temps réguliers, les données sont emmagasinées sur disque et affichées sur un moniteur afin de suivre l'évolution de la température dans différentes zones du montage en cours de manipulation.

Comme le précurseur de silicium est une poudre fine, l'utilisation d'un distributeur de poudre conventionnel à vis sans fin n'est pas satisfaisante. La poudre a tendance à se tasser autour de la vis d'alimentation par la vibration de l'appareil. En conséquence, le débit de poudre décroît progressivement. Un distributeur de poudre à vis pointeau est préféré (fig. 4.4). Une vibration vigoureuse assure une uniformité d'écoulement de la poudre à travers l'orifice situé à la base du réservoir conique. Le débit de poudre est ajusté par une vis pointeau à cet endroit. Au delà de cet orifice, les particules sont entraînées par un écoulement tangentiel d'argon. Le débit d'argon est fixé à 5 L/min. Le format du distributeur de poudre permet d'alimenter la poudre de silicium avec un débit stable de 0,5 g/min à plusieurs grammes par minute.

4.3 Caractérisation des poudres

Afin de vérifier l'influence des différents paramètres d'opération sur la conversion et la qualité des poudres de carbure de silicium produites, l'étape de caractérisation des poudres est primordiale. La principale technique utilisée est la diffraction rayons X. Celle-ci permet l'identification et la quantification des espèces cristallines. Complétant l'analyse de diffraction rayons X, l'analyse thermogravimétrique en atmosphère oxydante mesure la quantité de carbone

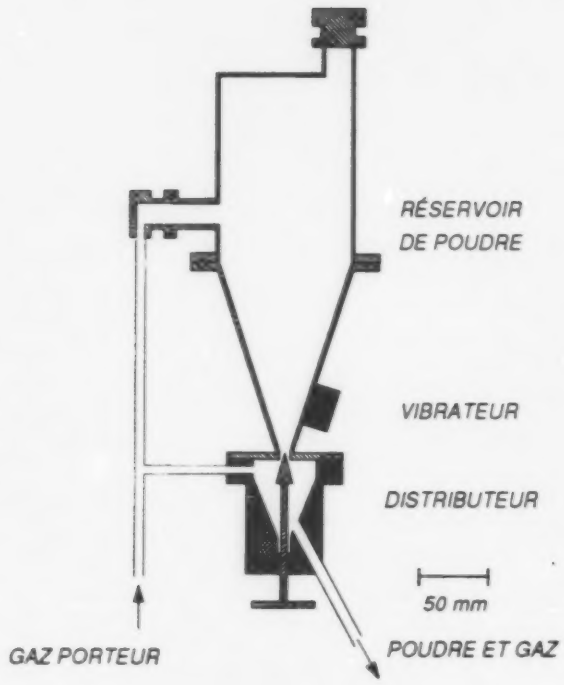

Figure 4.4 Schéma du distributeur de poudre.

pyrolytique contenu dans les poudres. Les impuretés métalliques présentes à l'état de traces sont identifiées par analyse de dispersion d'énergie rayons X avec un détecteur monté sur un microscope électronique à balayage.

La morphologie des poudres est observée par microscopie électronique à transmission. Quant à l'évaluation des diamètres des particules, celle-ci s'obtient à partir de la surface spécifique des poudres et de l'élargissement des pics mesuré sur les spectres de diffraction rayons X.

4.3.1 Diffraction Rayons X

Chaque cristal possède un arrangement atomique et des distances interatomiques qui lui sont caractéristiques. Ainsi, diffracter une onde électromagnétique à travers une série de plans parallèles formés par les atomes demeure une méthode d'analyse simple dans son principe, du fait qu'il soit possible de mesurer expérimentalement l'angle entre le faisceau incident et le faisceau diffracté. Cet angle dépend justement de la distance interplanaire parcourue par le rayon. On l'appelle *angle de diffraction* et sa notation, 2θ, est adoptée dans les ouvrages traîtant du sujet à la place de θ qui représente plutôt l'angle entre le faisceau incident et la surface du plan irradié (fig. 4.5).

Une diffraction survient lorsque le faisceau incident traverse n plans atomiques, réfléchit en partie à chacun de ces plans puis ressort du cristal de manière à ce que les réflexions soient en phase pour permettre une mesure d'intensité par le détecteur. Selon la longueur d'onde du faisceau de rayons X incident, λ, chaque série de plans atomiques d'une distance interplanaire caractéristique, d, va diffracter le faisceau à un angle θ selon la loi de Bragg:

$$\lambda = 2d \sin\theta \tag{4.1}$$

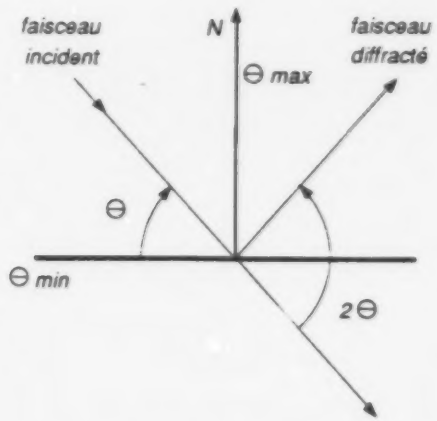

Figure 4.5 Angle maximum et minimum que puisse avoir le faisceau rayons X par rapport au plan irradié.

Pour l'analyse par diffraction rayons X, la méthode des poudres est utilisée [CULLITY, 1978]. Cette méthode demande une poudre très fine afin que chaque particule soit un très petit cristal ou un ensemble de minuscules cristaux orientés au hasard par rapport au faisceau incident. Dans ces conditions, il existe un nombre constant de particules orientées correctement selon chacun des plans capables de diffraction. Il ne suffit alors que d'effectuer un balayage sur une surface recouverte de poudre en faisant tourner l'échantillon par rapport au faisceau incident pour obtenir, à tour de rôle, tous les angles de diffraction.

L'analyse par diffraction rayons X ne se limite qu'à la matière comportant une périodicité structurale, c'est-à-dire aux cristaux. Pour un cristal, l'intensité en fonction de l'angle de balayage est presque nulle sauf pour les angles de diffraction du cristal où un maximum abrupte surgit. Quant aux solides amorphes qui sont caractérisés par un manque de périodicité si ce n'est qu'ils sont entassés de façon à montrer une certaine distance interatomique préférentielle au niveau statistique, ils ne montrent qu'un ou deux maxima très évasés.

Le diffractomètre rayons X utilisé est de marque: RIGAKU GEIGERFLEX, à goniomètre horizontal. La source de rayons X vient d'une lampe au cuivre dont la longueur d'onde moyenne, CuKα, du faisceau émis est:

$$\lambda = 0,15420\ nm \qquad (4.2)$$

Cette longueur d'onde comprend l'irradiation $CuK\alpha_1$ (0,15405 *nm*) et $CuK\alpha_2$ (0,15443 *nm*) dont la première est deux fois plus intense que la seconde. Le tube à rayons X est opéré à 40 *kV* et 30 *mA*.

Avant la détection du faisceau diffracté, celui-ci traverse un filtre de nickel pour que ce dernier en absorbe l'irradiation CuKβ émise par la lampe. Le balayage des angles de diffraction se fait à une vitesse de 1°/min, sur l'intervalle angulaire de $2\theta = 20$ à 50° pour lequel toute l'information nécessaire est présente. Les collimateurs utilisés sur ce diffractomètre sont: DS=1°, RS=0,3° et SS=1°.

a) Analyse qualitative

Comme les distances interplanaires, *d*, caractéristiques à chaque cristal sont tabulées sur les cartes de diffraction de JCPDS, 1972, avec les intensités relatives des pics par rapport au pic de diffraction maximum, une identification de l'espèce analysée est possible en observant tout le spectre de diffraction rayons X entre $2\theta = 0°$ jusqu'à $2\theta = 180°$. L'identification d'une espèce se fait hors de tout doute lorsque le positionnement des pics de diffraction et le rapport des intensités de ceux-ci correspondent aux données des cartes de diffraction de cette espèce. Les distances interplanaires caractéristiques des espèces susceptibles d'être présentes dans les poudres synthétisées par plasma sont relevées en partie au tableau 4.1. Au niveau d'une analyse qualitative, la présence de l'une ou l'autre de ces espèces est facilement détectable puisque leurs principaux pics de diffraction respectifs ne se chevauchent pas, sauf entre les différentes formes du carbure de silicium pour lesquelles les pics se superposent ou apparaissent très près les uns des autres.

Les spectrogrammes de diffraction rayons X des produits purs de silicium (SKF), de carbone pyrolytique (produit par décomposition de méthane par plasma Ar-N_2 [LAFLAMME, 1988]), de β-SiC(3C) (Johnson Matthey), et de α-SiC(6H) (Onoda Cement Co Ltd) apparaissent respectivement aux figures 4.6 à 4.9 pour un balayage compris entre $2\theta = 20$ et 50°. Sur ces figures, les pics sont identifiés par les plans cristallins de diffraction correspondants. Noter sur la figure 4.7 la nature partiellement amorphe du carbone pyrolytique caractérisée par une largeur importante des pics. Sa forme cristalline de base est néanmoins de structure graphitique. Les spectrogrammes de diffraction rayons X du α-SiC de type 2H, 4H et 15R ne sont pas disponibles car il n'a pas été possible d'en trouver des produits purs; la figure 4.10 illustre donc la position des pics avec les intensités relatives, d'après les données du tableau 4.1.

TABLEAU 4.1 DISTANCES INTERPLANAIRES, ANGLES DE DIFFRACTION (POUR λ=0,15420 *nm*) ET INTENSITÉS RELATIVES DES PICS DE DIFFRACTION.

		$I/I_{max} \times 100$						
d (*nm*)	2θ (*deg*)	α-SiC 2H	α-SiC 4H	α-SiC 6H	α-SiC 15R	β-SiC 3C	Si	C graphite
0,337	26,4	--	--	--	--	--	--	100
0,314	28,4	--	--	--	--	--	100	--
0,266	33,7	51	19	--	48	--	--	--
0,262	34,3	--	--	39	--	--	--	--
0,257	34,9	--	100	--	--	--	--	--
0,256	35,0	--	--	--	78	--	--	--
0,251	35,7	100	81	100	100	100	--	--
0,238	37,8	--	--	--	68	--	--	--
0,235	38,1	66	89	22	--	--	--	--
0,232	38,8	--	--	--	42	--	--	--
0,217	41,6	--	--	11	15	20	--	--
0,213	42,4	--	--	--	--	--	--	2
0,210	43,0	--	--	--	23	--	--	--
0,208	43,5	--	23	--	--	--	--	--
0,204	44,4	--	--	--	--	--	--	3
0,200	45,4	--	--	faible	--	--	--	--
0,192	47,3	--	--	--	--	--	60	--
0,186	48,9	23	--	--	--	--	--	--
0,180	50,7	--	--	--	--	--	--	1
0,170	53,9	--	--	--	19	--	--	--
0,168	54,6	--	--	--	--	--	--	8
0,164	56,0	--	--	--	--	--	35	--
0,160	57,6	--	28	--	--	--	--	--
0,159	57,9	--	--	--	27	--	--	--
0,154	60,0	--	45	36	86	63	--	2
0,144	64,7	--	32	--	--	--	--	--
0,142	65,5	48	--	14	40	--	--	--
0,140	66,8	--	--	--	24	--	--	--
0,136	69,0	--	--	--	--	--	--	--
0,133	70,8	13	--	--	--	--	--	--
0,131	72,0	--	37	38	55	50	--	--
0,129	73,3	21	27	13	13	--	--	--
0,126	75,4	21	--	7	6	5	--	--
0,125	76,1	--	--	--	--	--	13	--

Sources: [HANNAM *et al.*, 1969] pour les types 4H, 6H et 15R du α-SiC, [SHAFFER *et al.*, 1969] pour le α-SiC(2H), [JCPDS, 1972] pour les autres.

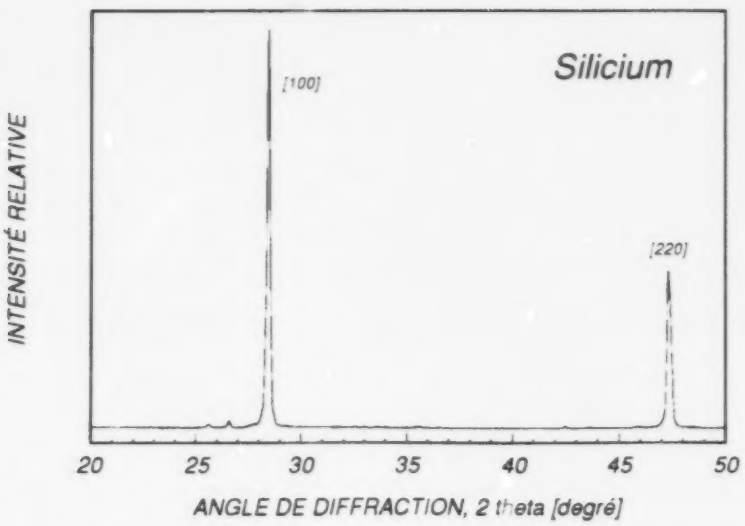

Figure 4.6 Spectrogramme de diffraction rayons X et plans de diffraction du silicium (SKF). Radiation CuKα.

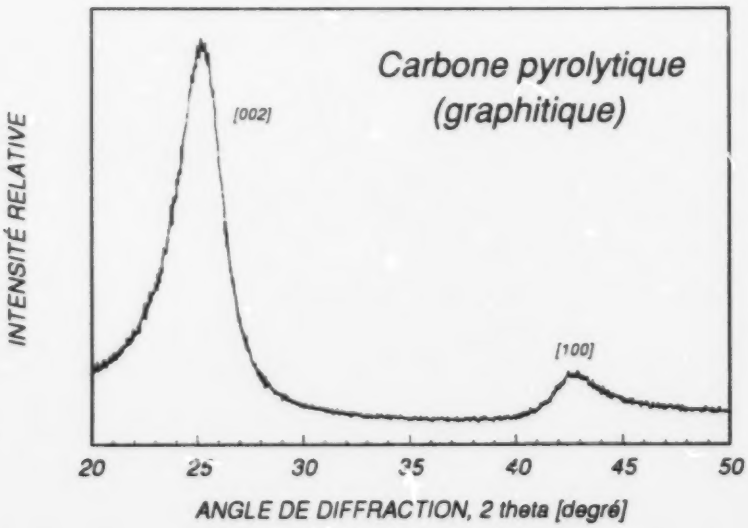

Figure 4.7 Spectrogramme de diffraction rayons X et plans de diffraction du carbone pyrolytique produit par décomposition du méthane par plasma. Radiation CuKα.

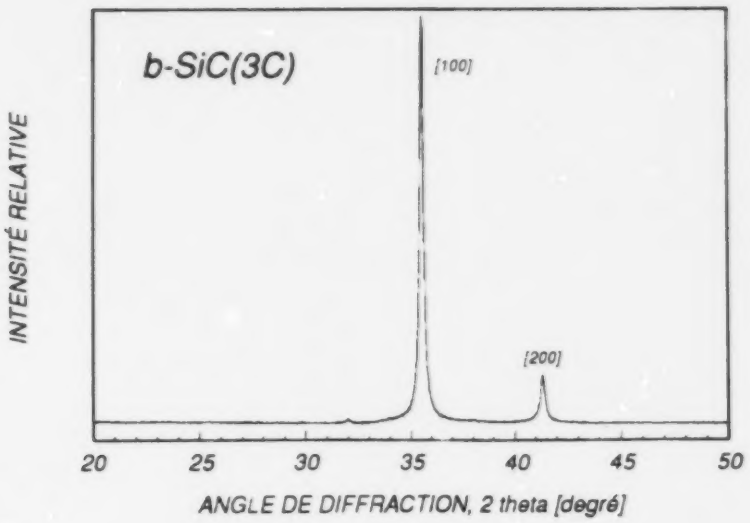

Figure 4.8 Spectrogramme de diffraction rayons X et plans de diffraction du β-SiC(3C) (Johnson Matthey). Radiation CuKα.

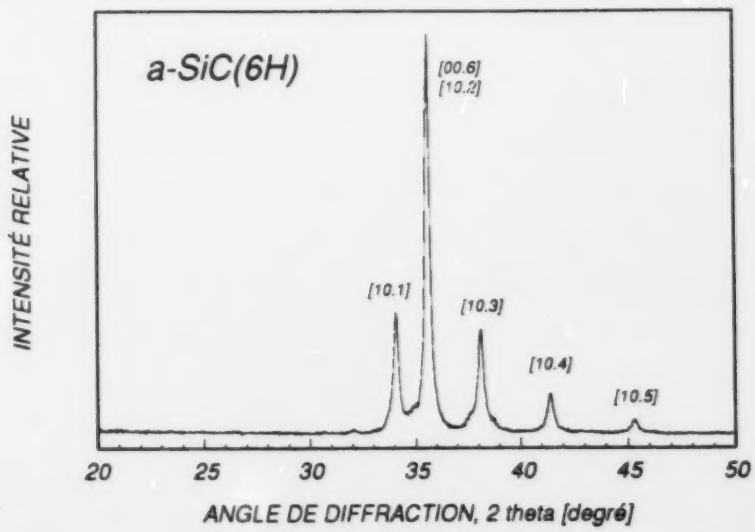

Figure 4.9 Spectrogramme de diffraction rayons X et plans de diffraction du α-SiC(6H) (Onoda Cement Co Ltd). Radiation CuKα.

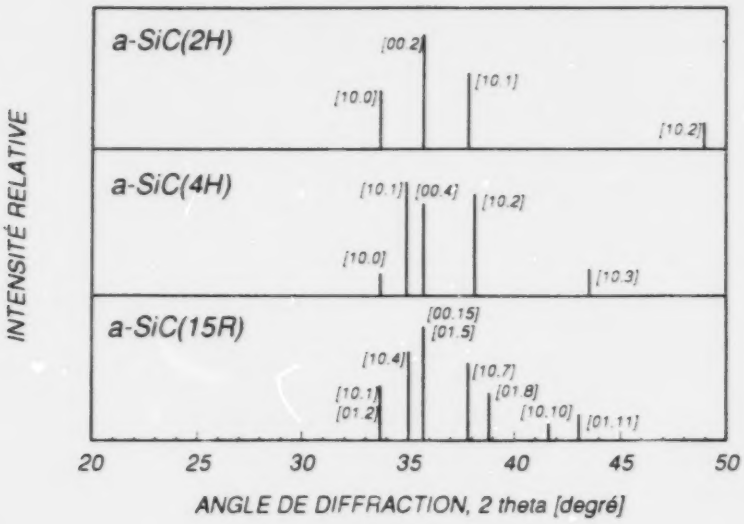

Figure 4.10 Position des pics du α-SiC de type 2H, 4H et 15R sur les spectrogrammes de diffraction rayons X et plans de diffraction correspondants. Radiation CuKα.

b) Analyse quantitative

En plus d'identifier les constituants d'un mélange polycristallin, la diffraction rayons X peut en déterminer les concentrations en apportant une attention particulière au type de mélange à étudier. La relation entre l'intensité d'un pic et la concentration n'est pas linéaire, sauf dans des cas particuliers, car l'intensité de diffraction dépend fortement du coefficient d'absorption massique du mélange et celui-ci dépend de la concentration de tous ses constituants.

Pour un mélange polycristallin, l'intensité d'un pic de diffraction du plan cristallin k d'une espèce i, $I_{i,k}$, s'obtient par la relation [CULLITY, 1978]:

$$I_{i,k} = \frac{K_{i,k} c_i}{\mu_{mél}} \tag{4.3}$$

où $K_{i,k}$ est une constante dépendant des conditions physiques de l'environnement d'analyse et des caractéristiques du plan cristallin k considéré, c_i est la fraction volumique de l'espèce en question et $\mu_{mél}$ est le coefficient d'absorption linéaire du mélange.

En exprimant la fraction volumique de l'espèce i en fonction de sa fraction massique, ω_i, l'équation (4.3) se réécrit:

$$I_{i,k} = \frac{K_{i,k} \omega_i / \rho_i}{\mu_{mél} / \rho_{mél}} \tag{4.4}$$

avec ρ_i et $\rho_{mél}$ qui sont respectivement la densité de l'espèce *i* et la densité du mélange.

La valeur de $K_{i,k}$ dépend des caractéristiques physiques du faisceau incident du diffractomètre et des conditions expérimentales. Quant au coefficient d'absorption linéaire, il s'obtient simplement par la somme des absorptions linéaires partielles des espèces qui le composent, pondérées par les fractions massiques des espèces respectives:

$$\frac{\mu_{mél}}{\rho_{mél}} = \sum_{i=1}^{n} \omega_i \frac{\mu_i}{\rho_i} \qquad (4.5)$$

Pour un composé, son coefficient d'absorption linéaire s'obtient de la même manière par l'équation (4.5) où l'indice *i* ne se rapporte plus à l'espèce formant le mélange mais à l'élément formant la molécule en question. Le tableau 4.2 compile les valeurs de densité, de coefficient d'absorption massique et de coefficient d'absorption linéaire pour les espèces solides appartenant au système chimique étudié.

TABLEAU 4.2 DENSITÉS, COEFFICIENTS D'ABSORPTION MASSIQUE ET COEFFICIENTS D'ABSORPTION LINÉAIRE À 298 *K* POUR LES ESPÈCES CONSIDÉRÉES. RADIATION CuKα.

espèce	densité (kg/m^3)	μ/ρ (m^2/kg)	μ (m^{-1})
α-SiC(hex. ou rhomb.)	3217	4,702*	15126*
β-SiC(3C)	3217	4,702*	15126*
Si	2330	6,532	15220*
C (graphite)	2270	0,422	958*
C (amorphe)	1950	0,422	823*

*valeur calculée

La littérature [KLUG *et al.*, 1974; ZWELL *et al.*, 1975; CULLITY, 1978; GOEHNER *et al.*, 1986] propose différentes méthodes d'analyse quantitative. Comme les poudres de carbure de silicium produites par réaction entre le silicium métallique et le méthane peuvent contenir plus que deux espèces différentes, la méthode de comparaison directe est choisie [ZWELL *et al.*, 1975]. Elle consiste à dresser des équations permettant de déduire les teneurs relatives d'une phase par rapport à une autre à partir du rapport des intensités entre les pics des phases considérées. Celles-ci sont déterminées généralement par une calibration faite à partir de produits purs. Cette méthode est considérée très efficace car les substances présentes agissent comme références internes l'une pour

l'autre. L'échantillon n'a donc pas à être traité par l'ajout de produits pris comme référence externes. Celle-ci a été utilisée par GAZZARA *et al.*, 1977, pour l'analyse quantitative des phases Si, α-Si_3N_4 et β-Si_3N_4. En général, la limite théorique de précision d'une analyse quantitative par diffraction rayons X se situe entre ±0,5 et 1% mais on doit s'attendre en réalité à obtenir une précision pouvant atteindre ±5% [ZWELL *et al.*, 1975].

Toutes les intensités sont mesurées par la surface du pic par rapport au bruit de fond. Cette mesure d'une intensité intégrée est plus précise que la mesure de hauteur du pic couramment utilisée [ZWELL *et al.*, 1975].

Pour la quantification des phases du carbure de silicium par rayons X, une méthode développée par RUSKA *et al.*, 1979, permet de déterminer les fractions massiques de la phase de β-SiC(3C) et des trois plus importantes phases du α-SiC (4H, 6H et 15R). Elle relie la contribution de chaque phase aux intensités mesurées des pics de diffraction apparaissant entre $2\theta = 33$ et 42°. Ces pics sont identifiés au tableau 4.3.

En représentant les quantités massiques relatives des phases du carbure de silicium (3C, 15R, 6H et 4H) respectivement par les variables w_{3C}, w_{15R}, w_{6H} et w_{4H}, ces contributions génèrent un système d'équations linéaires, rapporté ci-dessous:

$$I_{SiC,1} = 3,2w_{15R} + 9,9w_{4H} \tag{4.6}$$

$$I_{SiC,2} = 11,2w_{15R} + 22,1w_{6H} \tag{4.7}$$

$$I_{SiC,3} = 26,0w_{15R} + 38,9w_{4H} \tag{4.8}$$

$$I_{SiC,4} = 100,0w_{3C} + 37,1w_{15R} + 62,7w_{6H} + 25,1w_{4H} \tag{4.9}$$

$$I_{SiC,5} = 20,2w_{6H} + 34,1w_{4H} \tag{4.10}$$

$$I_{SiC,6} = 15,0w_{3C} + 2,4w_{15R} + 7,5w_{6H} \tag{4.11}$$

Comme les pics (SiC,1) à (SiC,5) sont très rapprochés les uns des autres, ils se chevauchent dû à l'élargissement de leur base et ce phénomène s'intensifie lorsque la taille des cristallites diminue vers le domaine nanométrique. Ceci forme une bande en forme d'aile entre $2\theta = 33$ et 40°, qui rend plus compliqué l'évaluation des intensités à mesurer (fig. 4.11). UNY *et al.*, 1977, affirment que cette bande est générée par la structure turbostatique caractéristique du polytypisme du α-SiC, c'est-à-dire par la présence de plans parallèles-antiparallèles empilés en désordre le long de l'axe $\vec{c}$ (voir la section 1.2).

Dans les poudres produites par plasma, du α-SiC est présent. Il ne s'agit toutefois pas des phases 4H, 6H ou 15R car les pics (SiC,2) et (SiC,3) , s'ils existent, ont des intensités pouvant être confondues avec le bruit de fond (fig. 4.11). De plus, comme le rapport des intensités des pics (SiC,1) et (SiC,5), $I_{SiC,1}/I_{SiC,5}$, est de l'ordre de 0,75, la phase du α-SiC est, de toute évidence, le type 2H

TABLEAU 4.3 IDENTIFICATION DES PICS DE DIFFRACTION DU SiC SOUMIS À L'ÉTUDE.

identification	position du pic, 2θ (*deg*)
SiC,1	33,7
SiC,2	34,3
SiC,3	34,9
SiC,4	35,7
SiC,5	38,1
SiC,6	41,6

(tableau 4.1). Il n'est pas étonnant de retrouver cette forme dans les poudres synthétisées par plasma car on l'observe généralement dans le carbure de silicium produit par des méthodes en phase vapeur [VERMA *et al.*, 1966].

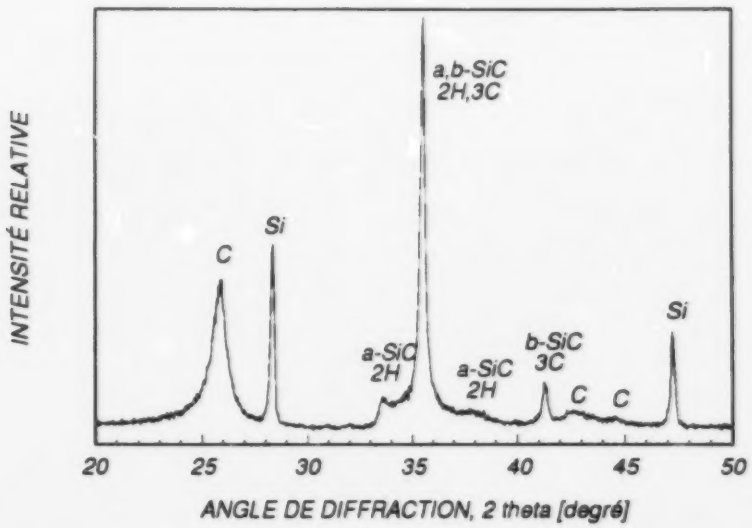

Figure 4.11 Spectrogramme de diffraction rayons X d'un mélange de poudres Si, α-SiC, β-SiC et carbone pyrolytique. Radiation CuKα.

En reprenant la démarche entreprise par RUSKA *et al.*, 1979, dans l'élaboration du système d'équations, la contribution de la phase α-SiC(2H) aux pics (SiC,1), (SiC,4), et (SiC,5) est calculée. Les équations (4.6 à 4.11) deviennent:

$$I_{SiC,1} = 3,2w_{15R} + 9,9w_{4H} + 12,8w_{2H} \tag{4.12}$$

$$I_{SiC,2} = 11,2w_{15R} + 22,1w_{6H} \tag{4.13}$$

$$I_{SiC,3} = 26,0w_{15R} + 38,9w_{4H} \tag{4.14}$$

$$I_{SiC,4} = 100,0w_{3C} + 37,1w_{15R} + 62,7w_{6H} + 25,1w_{4H} + 25,1w_{2H} \tag{4.15}$$

$$I_{SiC,5} = 20,2w_{6H} + 34,1w_{4H} + 16,6w_{2H} \tag{4.16}$$

$$I_{SiC,6} = 15,0w_{3C} + 2,4w_{15R} + 7,5w_{6H} \tag{4.17}$$

Pour adapter la caractérisation aux besoins de ce projet et pour simplifier le système d'équations, uniquement les phases β-SiC(3C) et α-SiC(2H) du carbure de silicium sont considérées. Les pics (SiC,2) et (SiC,3) n'étant pas détectés significativement, seules les intensités des pics (SiC,1), (SiC,4), (SiC,5) et (SiC,6) sont à mesurer. Toutefois, les trois premiers pics se chevauchent à leurs bases. La stratégie consiste à mesurer la surface gauche du pic (SiC,1), I_1, la surface droite du pic (SiC,5), I_3, et la surface totale du groupe de pics sur l'aile apparaissant entre $2\theta = 32$ et 40°, I_2, correspondant à l'ensemble (SiC,1), (SiC,4) et (SiC,5) (fig. 4.12).

Ainsi, en considérant l'aspect symmétrique des pics de diffraction rayons X:

$$I_{SiC,1} = 2I_1 \tag{4.18}$$

$$I_{SiC,5} = 2I_3 \tag{4.19}$$

$$I_{SiC,4} = I_2 - I_{SiC,1} - I_{SiC,5} \tag{4.20}$$

Ne tenant compte que des deux phases du SiC identifiées dans ces poudres, le système des équations (4.12 à 4.17) se réduit à:

$$I_{SiC,1} = 12,8w_{2H} \tag{4.21}$$

$$I_{SiC,4} = 100,0w_{3C} + 25,1w_{2H} \tag{4.22}$$

$$I_{SiC,5} = 16,6w_{2H} \tag{4.23}$$

$$I_{SiC,6} = 15,0w_{3C} \tag{4.24}$$

En posant

$$W_{3C} = \frac{w_{3C}}{w_{3C} + w_{2H}} = \frac{\omega_{3C}}{\omega_{3C} + \omega_{2H}} \tag{4.25}$$

$$W_{2H} = \frac{w_{2H}}{w_{3C} + w_{2H}} = \frac{\omega_{2H}}{\omega_{3C} + \omega_{2H}} \tag{4.26}$$

où W_i représente la fraction massique de la phase i dans le carbure de silicium total, les rapports des intensités des différents pics peuvent s'écrire:

$$\frac{I_{SiC,1}}{I_{SiC,4}} = \frac{12,8W_{2H}}{100,0W_{3C} + 25,1W_{2H}} \tag{4.27}$$

$$\frac{I_{SiC,1}}{I_{SiC,6}} = \frac{12,8W_{2H}}{13,1W_{3C}} \tag{4.28}$$

$$\frac{I_{SiC,4}}{I_{SiC,5}} = \frac{100,0W_{3C} + 25,1W_{2H}}{16,6W_{2H}} \tag{4.29}$$

$$\frac{I_{SiC,4}}{I_{SiC,6}} = \frac{100,0W_{3C} + 25,1W_{2H}}{13,1W_{2H}} \tag{4.30}$$

$$\frac{I_{SiC,5}}{I_{SiC,6}} = \frac{16,6W_{2H}}{13,1W_{3C}} \tag{4.31}$$

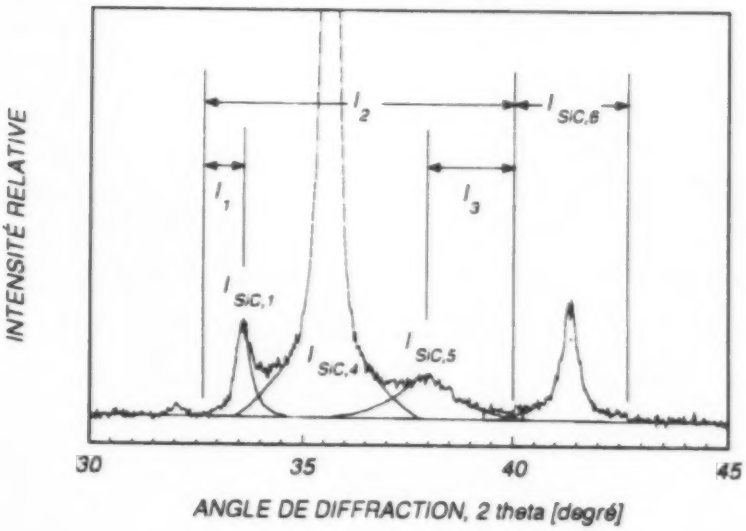

Figure 4.12 Surfaces mesurées pour la détermination des intensités intégrées.

Puisque:

$$W_{3C} + W_{2H} = 1 \tag{4.32}$$

l'on obtient des équations (4.27) à (4.31) cinq valeurs pour W_{3C} et W_{2H} desquelles une moyenne est faite pour un résultat statistiquement plus représentatif.

Pour quantifier le silicium libre par diffraction rayons X, une calibration est nécessaire. Celle-ci représente la teneur du silicium dans du β-SiC, déterminée à partir de mélanges étalons dont les fractions massiques du silicium varient entre 0 et 0,2 (tableau 4.4). Les poudres servant à la calibration sont: silicium CERAC 99,8%, et β-SiC Johnson Matthey 99,8%.

La courbe d'étalonnage relie le rapport d'intensité du pic de diffraction du silicium à $2\theta = 28,4°$, $I_{Si,1}$, avec celui du β-SiC(3C) à $2\theta = 41,6°$, $I_{SiC,6}$, en fonction de la teneur massique du silicium dans le mélange. Pour plus de validité statistique, le même développement est réalisé en prenant le deuxième pic du silicium à $2\theta = 47,3°$, $I_{Si,2}$, exprimé aussi par rapport à celui du β-SiC(3C) à $2\theta = 41,6°$, $I_{SiC,6}$.

Le lissage de la courbe se base sur l'équation (4.4) reliant l'intensité d'un pic aux caractéristiques du mélange polycristallin. L'intensité d'un pic de silicium, $I_{Si,k}$, est donnée par l'équation:

$$I_{Si,k} = \frac{K_{Si,k} w_{Si}/\rho_{Si}}{\mu_{mél}/\rho_{mél}} \tag{4.33}$$

De même, $I_{SiC,6}$ se calcule par:

$$I_{SiC,6} = \frac{K_{SiC,6} w_{3C}/\rho_{3C}}{\mu_{mél}/\rho_{mél}} \tag{4.34}$$

En posant:

$$W_{Si} = \frac{w_{Si}}{w_{Si} + w_{3C}} = \frac{\omega_{Si}}{\omega_{Si} + \omega_{3C}} \tag{4.35}$$

où W_{Si} représente la fraction massique du silicium contenu dans le mélange Si et β-SiC(3C), et en conséquence:

$$1 - W_{Si} = \frac{w_{3C}}{w_{Si} + w_{3C}} = \frac{\omega_{3C}}{\omega_{Si} + \omega_{3C}} \tag{4.36}$$

le rapport des équations (4.33) et (4.34) devient, en regroupant les constantes:

$$\frac{I_{Si,k}}{I_{SiC,6}} = \frac{K_k W_{Si} \rho_{3C}}{(1 - W_{Si})\rho_{Si}} \tag{4.37}$$

La constante, K_k, dépend donc de la position des pics servant à la calibration. D'après les mesures expérimentales du tableau 4.4 et les densités du tableau 4.2, cette constante est calculée pour les chacun de ces points dont la moyenne donne:

$$K_1 = 7,28 \tag{4.38}$$

$$K_2 = 4,02 \tag{4.39}$$

En incluant les valeurs des densités et de K_k dans l'équation (4.37), cette dernière devient pour les deux courbes de calibration du silicium:

$$\frac{I_{Si,1}}{I_{SiC,6}} = \frac{10,05\, W_{Si}}{(1 - W_{Si})} \tag{4.40}$$

$$\frac{I_{Si,2}}{I_{SiC,6}} = \frac{5,54\, W_{Si}}{(1 - W_{Si})} \tag{4.41}$$

Les équations (4.40) et (4.41) génèrent deux valeurs indépendantes de W_{Si} desquelles une moyenne est calculée. On retrouvera à la figure 4.13 les courbes de lissage des deux cas étudiés exprimant le rapport $I_{Si,k}/I_{SiC,6}$ en fonction de la teneur massique du silicium dans le mélange, accompagnées des points expérimentaux.

TABLEAU 4.4 VALEURS DE LA CONSTANTE DE L'ÉQUATION (4.37) DÉCOULANT DE CHACUN DES POINTS EXPÉRIMENTAUX OBTENUS AVEC LES MÉLANGES ÉTALONS Si et β-SiC.

	$I_{Si,1}$ à $2\theta = 28,4°$		$I_{Si,2}$ à $2\theta = 47,3°$	
% Si	$\frac{I_{Si,1}}{I_{SiC,6}}$	K_1	$\frac{I_{Si,2}}{I_{SiC,6}}$	K_2
0	0	--	0	--
5,08	0,52	7,04	0,27	3,65
*5,33	0,58	7,46	0,30	3,86
*10,03	0,89	5,78	0,48	3,11
10,08	0,95	6,14	0,53	3,42
15,06	1,64	6,70	1,29	5,27
20,07	2,61	7,53	1,51	4,36
*20,11	2,63	7,57	1,54	4,43
*29,70	4,67	8,00	2,41	4,13
*40,00	4,92	7,52	3,61	3,92

diffractomètre RIGAKU sauf * PHILLIPS.

Pour la détermination du silicium libre par rapport au β-SiC, il n'y aura pas à corriger l'intensité du pic de référence du β-SiC, $I_{SiC,6}$. Celle-ci pourrait dépendre des contributions partielles des phases 6H et 15R du α-SiC si elles étaient présentes, mais n'est pas affectée par la phase 2H du α-SiC co-produite avec le β-SiC(3C) (voir l'équation (4.17)).

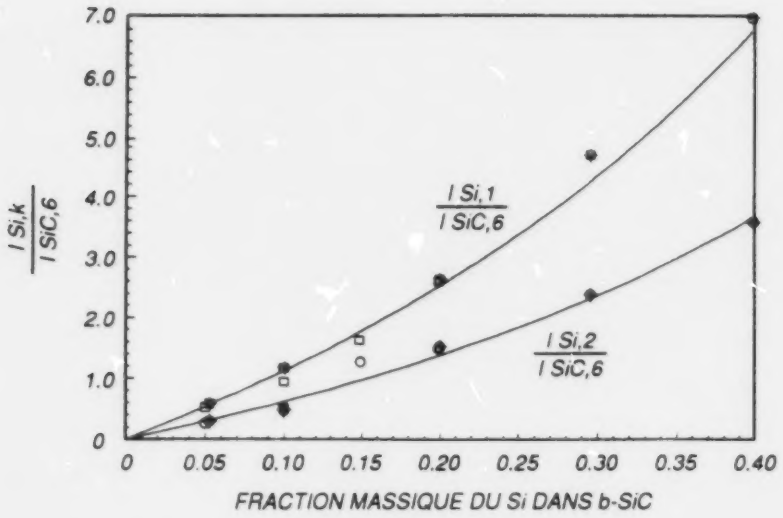

Figure 4.13 Intensités des pics de diffraction à $2\theta = 28,8°$ et à $2\theta = 47,3°$ du silicium par rapport à celle du pic à $2\theta = 41,6°$ du β-SiC d'un mélange Si et β-SiC.

c) Quantification du carbone pyrolytique

Il est possible de quantifier la teneur du carbone pyrolytique contenu dans les poudres de carbure de silicium par comparaison directe des pics du carbone avec un ou plusieurs pics des autres composés pris comme référence. L'application de cette technique au carbone pyrolytique n'est toutefois pas satisfaisante. Un exemple d'une telle application apparaît à la figure 4.14 qui montre la relation entre l'intensité intégrée du pic du carbone pyrolytique à $2\theta = 26,4°$, I_C, par rapport à l'intensité de celui du β-SiC(3C) à $2\theta = 41,6°$, $I_{SiC,6}$, en fonction de la concentration massique relative du carbone libre présent dans la phase formée de carbone pyrolytique et β-SiC. La teneur du carbone pyrolytique a été mesurée par analyse thermogravimétrique (voir la section 4.3.2 ci-après) sur les poudres de SiC décrites au chapitre suivant.

Malgré une relation cohérente qui s'en dégage, les valeurs mesurées s'écartent beaucoup d'un comportement moyen déterminé par une régression polynômiale d'ordre deux. Ceci est dû en partie au fait que le carbone génère des pics larges et parfois diffus qui rendent difficiles la définition de la ligne du bruit de fond et l'estimation de l'intensité du pic du carbone. Dans certains cas pour lesquels la teneur du carbone pyrolytique est faible, le pic du carbone n'apparaît pas clairement ou se perd dans le bruit de fond.

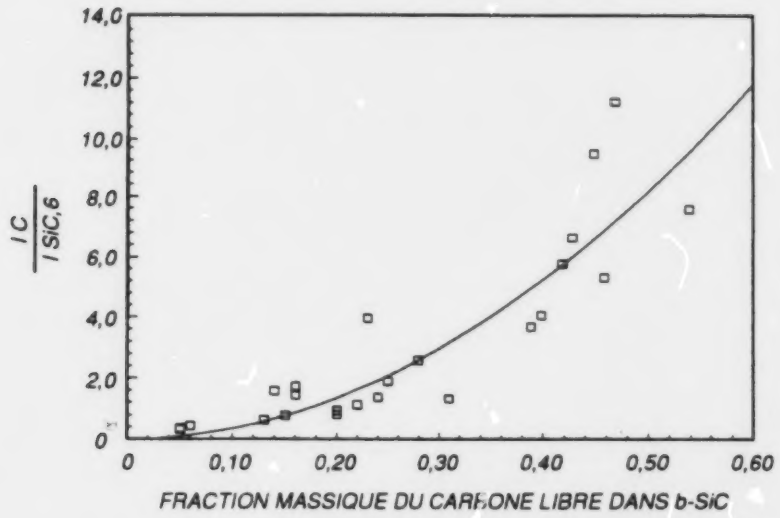

Figure 4.14 Intensités des pics de diffraction à $2\theta = 26,4°$ du carbone libre par rapport à celle du pic à $2\theta = 41,6°$ du β-SiC d'un mélange de carbone pyrolytique et β-SiC.

Par ailleurs, le carbone pyrolytique est reconnu pour sa tendance amorphe. En conséquence, le pic de diffraction du carbone représente la contribution de la partie cristalline du matériau s'ajoutant à l'orientation préférentielle plus ou moins importante de la phase amorphe. La quantité relative de cette dernière n'est pas nécessairement constante par rapport à la quantité de carbone cristallin.

Pour ces raisons, la méthode d'évaluation d'une teneur relative du carbone pyrolytique par diffraction rayons X n'est pas retenue et on utilise plutôt l'analyse thermogravimétrique.

4.3.2 Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique vise à mesurer la teneur en carbone libre dans les poudres de carbure de silicium. Entre 500 et 900 *K*, le carbone libre s'oxyde très rapidement et quitte l'échantillon sous forme de CO et CO_2. De son côté, le carbure de silicium est reconnu pour sa grande résistance à l'oxydation jusqu'à une température de près de 2000 *K* grâce à une mince couche de silice amorphe qui se forme sur sa surface [KNIPPENBERG, 1963].

Pour que la perte en poids mesurée soit représentative de la quantité de carbone libre dans l'échantillon, il faut que la poudre de carbure de silicium ait une surface spécifique suffisamment faible pour que l'augmentation en poids induite comme effet secondaire par la formation d'une couche de silice amorphe sur la surface des particules soit négligeable. Plus les particules sont fines,

moins élevée est la température à laquelle on observe une augmentation de poids [ISEKI *et al.*, 1985] (fig. 4.15). Pour des particules ayant une surface spécifique supérieure à $30\ m^2/g$ (correspondant à un diamètre sphérique équivalent inférieur à 0,06 μm), l'oxydation des particules commence à prendre de l'importance dans la plage de température d'ignition du carbone.

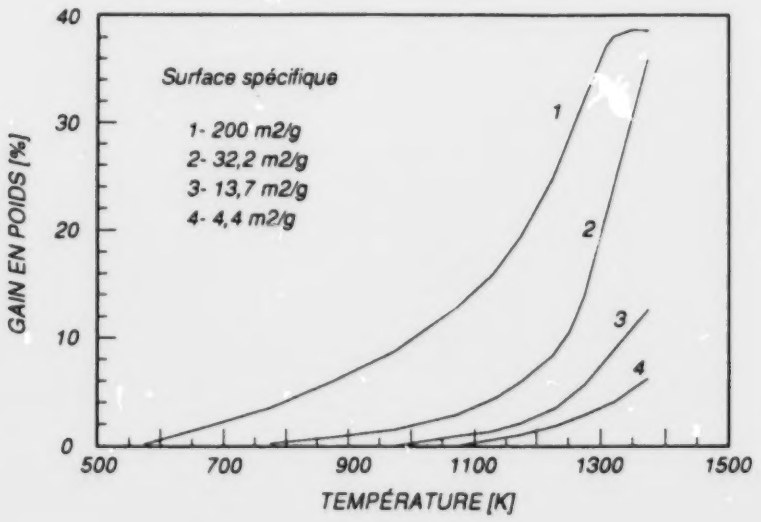

Figure 4.15 Variation de la masse par oxydation de poudres de β-SiC de différentes granulométries en fonction de la température. Source: ISEKI *et al.*, 1985.

L'analyse thermogravimétrique sur les poudres de SiC est réalisée en chauffant dans l'air un échantillon de plus de 50 *mg*. Le taux de chauffage est de 2,5 *K/min* et le four refroidit dès que la limite de température de 923 *K* est atteinte. Cette limite a été déterminée en chauffant un échantillon d'alumine contenant 10% en poids de carbone pyrolytique produit par plasma (fig. 4.16) et correspond à la situation où tout le carbone a quitté l'échantillon.

La teneur du carbone libre est calculée par rapport à tout le mélange et s'obtient directement par la perte de poids mesurée après le traitement thermique divisée par la masse initiale de l'échantillon.

Comme la technique d'analyse thermogravimétrique utilisée n'excède pas une température de 923 *K*, l'on doit s'attendre, à une erreur d'analyse due à une augmentation de poids de 7,5% pour une poudre de SiC ayant une surface spécifique de 200 m^2/g et de 1,3% si la surface spécifique est 32,2 m^2/g en se basant sur les données d'ISEKI *et al.*, 1985, apparaissant à la figure 4.15. Pour vérifier l'ampleur du phénomène d'oxydation du SiC pouvant survenir spécifiquement durant l'analyse thermogravimétrique décrite dans cette thèse, deux poudres de carbure de silicium ont été soumises à cette analyse. Il s'agit de α-SiC Johnson Matthey 99,8% et de β-SiC Johnson Matthey

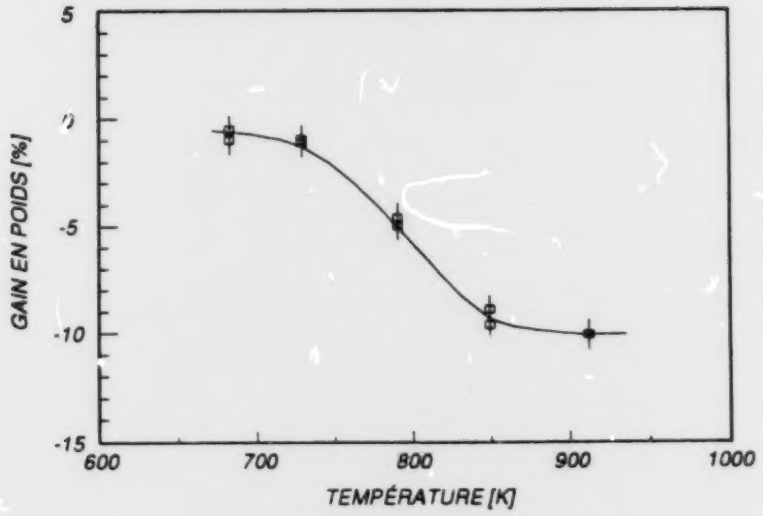

Figure 4.16 Variation de la masse d'un échantillon d'alumine contenant 10% en poids de carbone pyrolytique soumis à l'analyse thermogravimétrique.

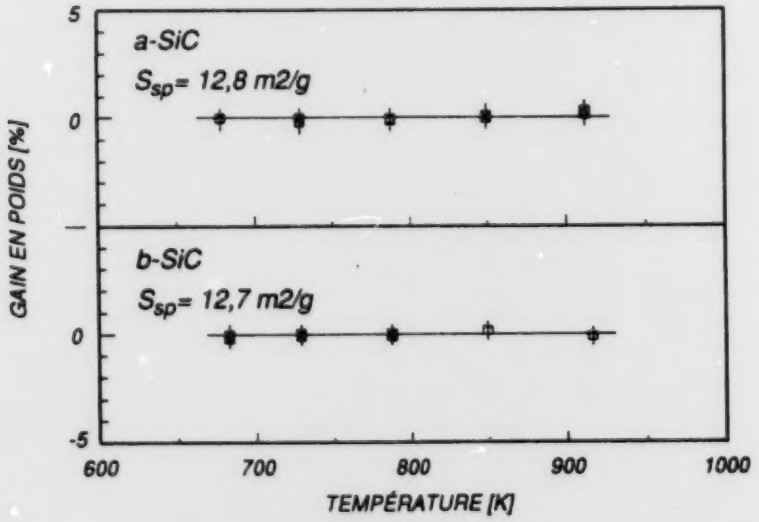

Figure 4.17 Variation de la masse d'échantillons de carbure de silicium soumis à l'analyse thermogravimétrique.

99,8% dont les surfaces spécifiques respectives sont 12,8 et 12,7 m^2/g. Cette vérification montre que l'augmentation de masse due à l'oxydation de ces poudres portées jusqu'à des températures de 623 à 923 K s'établit sous la précision associée à la technique utilisée sans égard au type cristallin des poudres. Ces observations sont en accord avec les données d'ISEKI *et al.*, 1985.

4.3.3 Couplage des analyses quantitatives relatives

Le système d'équations (4.27 à 4.31), couplé à l'équation (4.32), donne cinq valeurs indépendantes de la teneur massique du β-SiC(3C) dans le volume occupé par le carbure de silicium total, W_{3C}, définie par l'équation (4.25). De ces cinq valeurs, une moyenne est tirée. Rappelons que seul le α-SiC(2H) est l'autre phase de carbure de silicium présent dans les poudres produites par plasma.

Les équations (4.40) et (4.41) donnent deux valeurs indépendantes de la teneur massique du silicium libre par rapport à la phase de β-SiC(3C), W_{Si}, définie par l'équation (4.35).

L'analyse du carbone libre mesure, indépendemment des autres phases cristallines, la fraction massique du carbone par rapport à tout le mélange:

$$\omega_C = W_C \tag{4.42}$$

Enfin, un bilan de masse sur le système permet d'écrire:

$$\omega_{3C} + \omega_{2H} + \omega_{Si} + \omega_C = 1 \tag{4.43}$$

Ainsi, les équations (4.43), (4.25), (4.35) et (4.42) forment un système de quatre équations à quatre inconnues qu'il suffit de résoudre par le système matriciel suivant:

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ W_{3C}-1 & W_{3C} & 0 & 0 \\ W_{Si} & 0 & W_{Si}-1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \omega_{3C} \\ \omega_{2H} \\ \omega_{Si} \\ \omega_C \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ W_C \end{pmatrix} \tag{4.44}$$

4.3.4 Microscopie électronique

Pour l'observation de la morphologie des particules,le choix du microscope électronique à transmission (MET) est justifié par le caractère submicronique de la poudre à analyser. Le MET donne une image microstructurale de la poudre, permettant de voir à travers les particules avec une grossissement de 1000 à 450 000X pour dévoiler des détails nanométriques. L'examen des poudres de SiC est réalisé sur un microscope électronique PHILLIPS EM 300, sous une tension d'accélération de 100 kV et un courant d'émission de 100 μA.

La préparation de l'échantillon de poudre nécessite un excellent étalement des particules sur une grille 74 μm recouverte d'une membrane support de formvar/carbone de moins de 0,1 μm. Pour réussir l'étalement des particules, environ 10 mg de poudre est dilué dans 10 mL de

trifluoro-trichloroéthane. Le mélange est passé au bain ultrasonique durant cinq minutes pour briser les agglomérats et disperser les particules. Une goutte versée sans délai sur le support à échantillon contient suffisamment de particules pour une observation adéquate au MET. Le choix du solvant est essentiel. En plus de ne pas altérer les particules, il doit pouvoir s'évaporer rapidement sur le support pour éviter l'agglomération des particules encore en suspension. La préparation doit être séchée durant une douzaine d'heures avant l'examen.

Le microscope électronique à balayage (MEB) JEOL 840 A est utilisé pour déterminer qualitativement les impuretés présentes dans les poudres par spectroscopie de dispersion d'énergie rayons X (SDE). Les électrons du faisceau qui entrent en collision avec l'échantillon génèrent des rayons X. Cette irradiation provient de la désactivation des atomes dont l'énergie est caractéristique de chaque élément atomique permettant ainsi une analyse élémentaire. Le détecteur SDE du microscope détecte les éléments de numéro atomique supérieur à celui du néon ($Z > 10$). Toutefois, la zone d'analyse couvre à peine 1 à 3 μm sous la surface. Une analyse quantitative est possible avec cette méthode d'analyse mais requiert une surface parfaitement polie [VERHOEVEN, 1986].

L'observation de la présence des traces d'impuretés métalliques contenues dans les échantillons se fait en maintenant le taux de comptage total du détecteur à 3000 *cps* durant 100 *s*. Ceci est réalisé en ajustant le courant d'émission autour de 3 *nA* sous une tension d'accélération de 20 *kV*.

Dans un mélange contenant du carbure de silicium, du silicium libre et du carbone pyrolytique, le seul pic qui apparaîtra sur les spectres SDE avec le détecteur disponible est le pic de l'atome de silicium à 1,74 *keV*. Toutefois, pour observer la présence d'impuretés métalliques, un grossissement de la base du profil doit être fait. Les pics des impuretés apparaîtront avec le pic de sommation du silicium à 3,48 *keV* qui correspond au comptage simultané de deux photons émis par cet élément (fig. 4.18). La probabilité d'observation de ce phénomène par le détecteur de l'appareil est estimée par le rapport des intensités du pic de sommation à 3,48 *keV* et du pic SiKα à 1,74 *keV* mesurées sur le spectrogramme SDE d'un étalon de silicium pur, duquel le bruit de fond a été retranché. Cette probabilité est de 0,9% dans les conditions d'opération utilisées.

La préparation de l'échantillon pour l'analyse SDE consiste à presser la poudre en un disque de 10 *mm* de diamètre et d'environ 1 *mm* d'épaisseur, lequel est déposé sur un support conducteur. La mise en œuvre du disque nécessite l'application d'une charge de 640 *kg* durant 15 minutes pour s'assurer du retrait des gaz entre les particules. Cette charge correspond à une pression de 80 *MPa*.

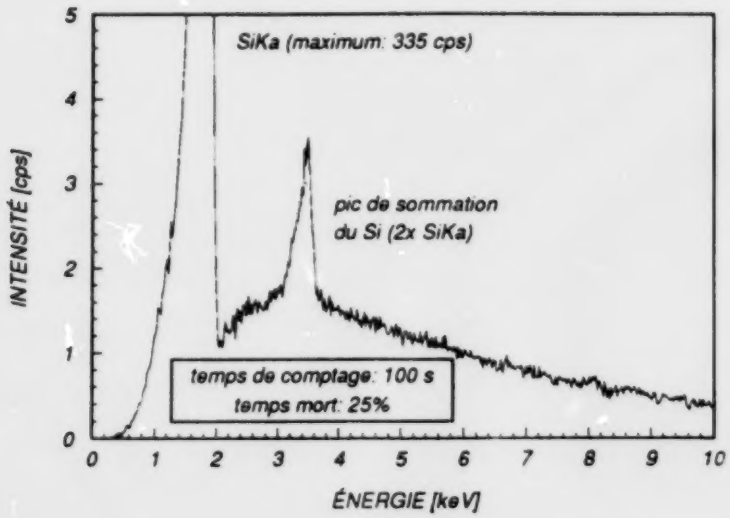

Figure 4.18 Spectrogramme de dispersion d'énergie rayons X d'un échantillon étalon de silicium pur.

4.3.5 Mesure de surface spécifique

La surface spécifique des poudres est mesurée selon la méthode de BRUNAUER, EMMETT et TELLER (BET) avec un analyseur MICROMERITIC FLOWSORB II 2300 BET. L'azote est utilisé comme gaz adsorbant. La mesure de surface s'effectue en mode d'adsorption sur un échantillon d'environ 0,25 *g*. La poudre nécessite seulement d'être préalablement séchée dans une étuve à 378 *K* avant l'analyse.

4.3.6 Estimation du diamètre moyen des particules

Lorsque les diamètres des grains cristallins sont inférieurs à 100 *nm*, il est possible d'en estimer les valeurs à partir des largeurs à la mi-hauteur des pics de diffraction rayons X d'après l'équation de Scherrer [CULLITY, 1978], connaissant la longueur d'onde du faisceau incident, λ, et l'angle de Bragg du pic considéré, θ_B:

$$\overline{d}_c = \frac{0,89\lambda}{B\cos\theta_B} \tag{4.45}$$

où la largeur angulaire mesurée en radians, B, correspond à l'écart 2θ observé à la mi-hauteur du pic, et θ_B est la moitié de l'angle de diffraction, 2θ, où l'on observe le maximum d'intensité du pic.

Dans cette équation, le diamètre du grain correspond à n fois la distance entre chaque plan diffractant le faisceau à un angle θ_B. Si une particule est formée d'une mosaïque de plusieurs grains, l'équation de Scherrer ne représentera que le diamètre moyen des cristallites formant chaque grain.

L'équation de Scherrer est particulièrement applicable à des cristallites d'un diamètre de 3 à 50 *nm*. Pour des cristallites de taille inférieure à 3 *nm*, le pic de diffraction devient large et diffus. Par contre, au delà de 50 *nm*, la largeur du pic ne varie presque plus. En conséquence, la largeur angulaire à la mi-hauteur du pic, B, doit être calculée en corrigeant la largeur angulaire mesurée, b, avec une largeur d'un pic, β, provenant d'un spectrogramme de diffraction d'une espèce dont les cristallites ont une taille supérieure à quelques micromètres [KLUG *et al.*, 1974]:

$$B = \sqrt{b^2 - \beta^2} \tag{4.46}$$

La position du pic de référence doit être voisine au pic de diffraction considéré. Ainsi, l'on retranche à la valeur mesurée, la largeur induite par la fonction appareil qui est un paramètre indépendant du diamètre des cristallites.

Une plaque de quartz fritté, dont les grains ont un diamètre supérieur à 1 μm, est utilisée comme référence pour évaluer l'élargissement des pics causé par l'appareil. Le spectrogramme de diffraction rayons X du quartz apparaît à la figure 4.19 et les largeurs à la mi-hauteur qui en découlent sont relevées au tableau 4.5.

La largeur angulaire à la mi-hauteur des pics est calculée avec la hauteur du pic, H_k, et sa surface intégrée, I_k, selon la relation:

$$\beta_k \text{ ou } b_k = \frac{I_k}{H_k} \tag{4.47}$$

Une autre indication du diamètre moyen des particules, $\overline{d}_p$, s'obtient en calculant le diamètre sphérique équivalent à partir de la surface spécifique de la poudre, S_{sp}:

$$S_{sp} = \frac{\pi \overline{d}_p^2}{\rho_{mél} \frac{1}{6} \pi \overline{d}_p^3} = \frac{6}{\rho_{mél} \overline{d}_p} \tag{4.48}$$

d'où:

$$\overline{d}_p = \frac{6}{\rho_{mél} S_{sp}} \tag{4.49}$$

avec la densité de la poudre, $\rho_{mél}$, calculée à partir des densités et des fractions massiques des espèces chimiques qui la composent:

$$\frac{1}{\rho_{mél}} = \sum_{i=1}^{n} \frac{\omega_i}{\rho_i} \tag{4.50}$$

Toutefois, l'estimation des diamètres sphériques équivalents des particules n'indique rien sur l'étendue de la distribution des tailles et cette méthode suppose que les particules n'ont pas d'inclusion ni de pore, ce qui aurait pour effet de surestimer le diamètre moyen dans le premier cas ou de le sous-estimer dans le second cas.

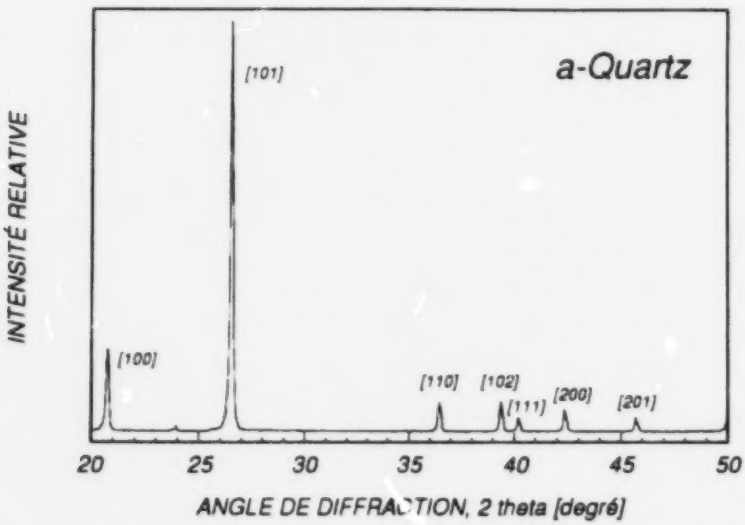

Figure 4.19 Spectrogramme de diffraction rayons X du α-quartz pris comme référence. Radiation CuKα.

TABLEAU 4.5 POSITIONS ET LARGEURS ANGULAIRES DES PICS DE RÉFERENCE DU α-QUARTZ ENTRE 2θ = 20 et 50°.

position du pic, 2θ (*deg*)	β_t (*deg*)	β_t ($\times 10^{-3} rad$)
26,6	0,190	3,32
36,5	0,185	3,23
39,4	0,196	3,42
40,2	0,195	3,40
42,4	0,194	3,39
45,7	0,208	3,63

5. RÉSULTATS ET DISCUSSION

5.1 Introduction

Ce chapitre décrit le développement d'un réacteur à plasma pour la synthèse du carbure de silicium à partir d'une poudre de silicium métallique et le méthane. Différents types de réacteurs ont été développés, allant de l'évaporation des particules en vol à l'alimentation de la poudre dans un réacteur rotatif à paroi chaude.

Le précurseur de silicium est une poudre fine de silicium métallique de la compagnie SKF. La poudre a une surface spécifique de 1,03 m^2/g, correspondant à un diamètre sphérique équivalent moyen de 2,5 μm. Le spectre de diffraction rayons X de la poudre apparaît à la figure 4.6. Quant au spectrogramme de dispersion d'énergie rayons X, celui-ci révèle des traces de fer et possiblement de calcium (fig. 5.1). L'identification du calcium est équivoque car son pic à 3,69 *keV* se superpose avec le pic de sommation du silicium à 3,48 *keV* et son intensité se confond avec le bruit de fond. L'intensité intégrée du pic de sommation du silicium à 3,48 *keV* de la poudre SKF est 1,2% celle du SiKα à 1,74 *keV*. Comparant cette valeur à la valeur de 0,9% obtenue avec un échantillon de silicium pur (section 4.3.4), la différence confirme la présence du calcium dans cette poudre. Aucune autre trace d'élément n'a été détectée avec cette méthode.

Les valeurs du pourcentage de silicium lié dans les poudres apparaissant dans les tableaux de résultats représentent le pourcentage massique du silicium lié au carbone dans le carbure de silicium par rapport à la masse totale de silicium atomique présent dans la poudre. Elles sont calculées par:

$$\% \ \mathrm{Si}_{\text{lié}} = \frac{\omega_{SiC}\Gamma}{\omega_{Si} + \omega_{SiC}\Gamma} \times 100\% \tag{5.1}$$

où ω_i représente la fraction massique de l'espèce i et Γ, la fraction massique du silicium lié dans le SiC dont la valeur est 0,70. Quant aux conversions qu'on retrouve à la section 5.3, elles représentent la masse du silicium lié dans le SiC des poudres par rapport à la masse de silicium atomique alimenté dans le réacteur. Elles sont calculées par:

$$\% \ \text{conversion} = \frac{m_{poudre}\omega_{SiC}\Gamma}{m_{Si}} \times 100\% \tag{5.2}$$

où m_{poudre} est la masse de poudre récupérée dans le montage, et m_{Si}, la masse de silicium introduit dans la système.

Le rapport atomique C/Si des essais pour lesquels il y a eu alimentation continue du silicium est calculé par:

$$\mathrm{C/Si} = \frac{P Q_{CH4}}{RT} \frac{M_{Si}}{\dot{m}_{Si}} \tag{5.3}$$

où P et T sont la pression et la température aux conditions normales, R est la constante universelle des gaz parfaits, M_{Si} est le poids moléculaire du silicium, Q_{CH4} est le débit volumétrique de méthane et $\dot{m}_{Si}$ est le débit massique de silicium introduit dans le réacteur.

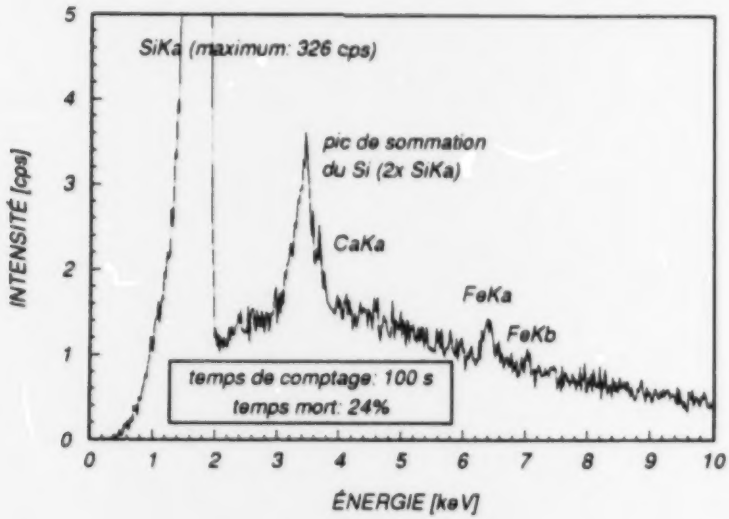

Figure 5.1 Spectrogramme de dispersion d'énergie rayons X de la poudre de silicium SKF.

5.2 Essais préliminaires

5.2.1 Évaporation d'une poudre de silicium en vol

La première approche envisagée pour l'évaporation de la poudre de silicium et sa carburation subséquente est l'alimentation radiale de celle-ci au pied d'un jet de plasma pour forcer sa pénétration dans la zone la plus chaude du jet. Il s'agit d'une technique simple qui compte sur les hautes températures du cœur de la flamme qui induiront la force motrice nécessaire pour un haut transfert thermique entre le plasma et les particules.

a) Description du réacteur

Le réacteur se compose d'une chambre de vaporisation cylindrique à paroi refroidie à l'eau de 55 *mm* de diamètre interne et 65 *mm* de long, schématisée à la figure 5.2. Au dessus, se trouve le chalumeau à plasma à courant continu. La poudre de silicium, transportée par 5 *L/min* d'argon, est introduite au niveau de l'anode du chalumeau par un seul orifice de 1,5 *mm* de diamètre. À l'autre extrémité de cette chambre, le méthane est introduit par trois orifices de 0,5 *mm* de diamètre. Au delà de ce point d'injection, les réactifs pénètrent dans la chambre de condensation.

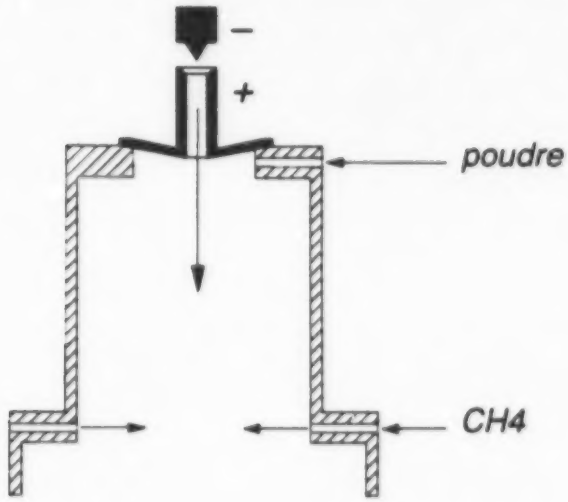

Figure 5.2 Réacteur pour l'évaporation en vol d'une poudre de silicium.

b) Résultats

Les conditions d'opération de cette série d'expériences sont relevées au tableau 5.1. Le gaz plasmagène est une mélange équimolaire argon-hydrogène et la puissance du plasma opéré à pression atmosphérique se situe autour de 25 *kW*. Différents rapports atomiques C/Si ont été étudiés pour en vérifier l'influence sur la nature et la pureté des poudres de carbure de silicium produites.

Les poudres produites contiennent entre 45 et 76% en masse de carbure de silicium (tableau 5.2) dont 56 à 68% est de structure cristalline cubique (β-SiC). L'autre partie est de forme cristalline α-SiC(2H) (voir la section 4.3.1b). La teneur en carbone libre est élevée, s'établissant entre 11 et 31% en masse.

Du silicium libre qui provient de la conversion incomplète de la poudre de départ apparaît en quantités importantes pouvant atteindre jusqu'à 36% en masse. La quantité de silicium lié en carbure de silicium dans les poudres varie de 79 à 85% pour des rapports atomiques des réactifs, C/Si, supérieurs à 1,5. Pour des rapports nettement inférieurs à 1,5 (entre 0,87 et 1,14), elle chute à aussi peu que 48 à 50%.

Une analyse par spectroscopie de dispersion d'énergie rayons X sur un échantillon de poudre de l'expérience A13 (fig. 5.3) montre que les impuretés présentes dans la poudre de départ (fig. 5.1) se retrouvent dans le produit dans des proportions similaires par rapport au silicium atomique. La poudre contient surtout des traces de fer et de calcium.

TABLEAU 5.1 CONDITIONS D'OPÉRATION DES ESSAIS DE LA SÉRIE PRÉLIMINAIRE A: ÉVAPORATION EN VOL D'UNE POUDRE DE SILICIUM.

#exp	durée d'alim.	débit Si	débit CH_4	rapport C/Si	puiss. plasma	débits des gaz plasmagènes(*L/min*)	
	(*min*)	(*g/min*)	(*L/min*)	(molaire)	(*kW*)	Ar	H_2
A09	20	4,4	7,8	2,04	24,5	23,6	23,6
A10	20	5,3	7,8	1,69	27,5	23,6	23,6
A12	10	2,0	7,8	4,48	25,5	23,6	23,6
A13	20	4,5	9,0	2,30	25,5	23,6	23,6
A14	20	6,6	5,0	0,87	27,0	23,6	23,6
A15	5	9,0	9,0	1,14	24,7	23,6	23,6

Pression d'opération: 101,3 *kPa*

TABLEAU 5.2 ANALYSE DES POUDRES DE SiC DES ESSAIS DE LA SÉRIE PRÉLIMINAIRE A: ÉVAPORATION EN VOL D'UNE POUDRE DE SILICIUM.

	concentrations, ω_i (% massique)				$\frac{\beta\text{-SiC}}{SiC_{total}}$	surface spécifique	Si lié dans la poudre
#exp	C	Si	α-SiC 2H	β-SiC 3C	(%masse)	(m^2/g)	(%)
A09	14,5	8,9	27,8	48,8	63,7	29,6	85,7
A10	30,8	10,0	23,7	35,5	60,0	30,3	80,5
A12	26,7	10,7	25,4	37,2	59,5	35,7	80,4
A13	27,2	11,0	25,1	36,7	59,4	44,7	79,7
A14	11,3	36,6	22,6	29,5	56,6	39,3	49,8
A15	19,8	34,3	15,0	30,9	67,4	38,3	48,4

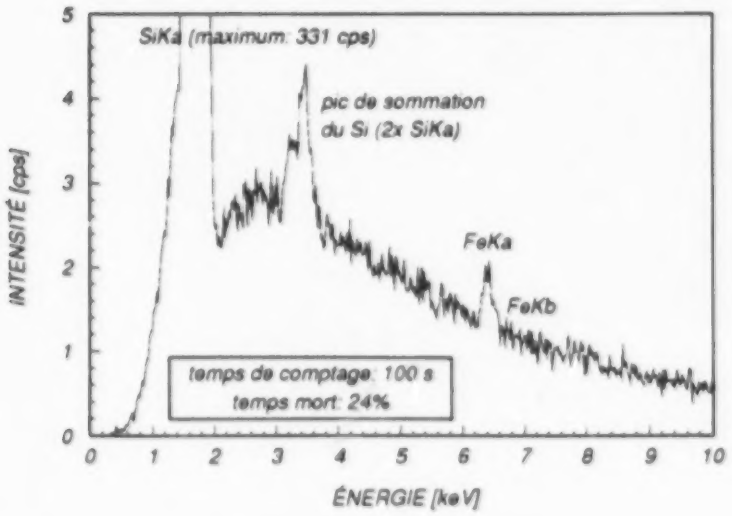

Figure 5.3 Spectrogramme de dispersion d'énergie rayons X de l'échantillon A13.

L'examen au microscope électronique à transmission montre une large granulométrie des particules, s'étendant de 10 à 150 *nm* (fig. 5.4). Parmi ces particules, l'on remarque des particules très fines enrobées dans un film de carbone, dont le diamètre est inférieur à 40 *nm*. Le carbone libre se remarque à son aspect floconneux. De plus grosses particules apparaissent avec des tailles de l'ordre de 70 à 150 *nm* de diamètre. Ces dernières ont un aspect angulaire. Une estimation du diamètre des cristallites par élargissement de pics de diffraction rayons X est donnée au tableau 5.3. Le carbone pyrolytique possède des cristallites d'un diamètre moyen de 5 à 8 *nm*. Par contre, les cristallites du silicium libre ont un diamètre supérieur à 50 *nm*. Le carbure de silicium a une taille qui est différente pour le β-SiC par rapport à celle du α-SiC. En effet, le α-SiC(2H) forme des cristallites très petits, de l'ordre de 8 à 21 *nm* de diamètre bien que le β-SiC forme des cristallites plus gros, pouvant atteindre 64 *nm* en moyenne. Les tailles moyennes des cristallites mesurées sur les spectres rayons X concordant avec celles observées sur les micrographies montrent qu'il y a formation de particules monocristallines. De telles particules sont caractéristiques des procédés d'évaporation/ recondensation par plasma [AKASHI, 1985]. CANTELOUP *et al.*, 1975, ont rapporté des observations semblables dans la synthèse de nitrure et d'oxynitrure de silicium par plasma hautes fréquences.

La surface spécifique des poudres varie entre 30 et 45 m^2/g (tableau 5.2). Ce paramètre dépend proportionnellement de la teneur en carbone libre des poudres. Le diamètre moyen équivalent qui en découle est de l'ordre de 51 à 71 *nm*, cohérent avec les autres mesures.

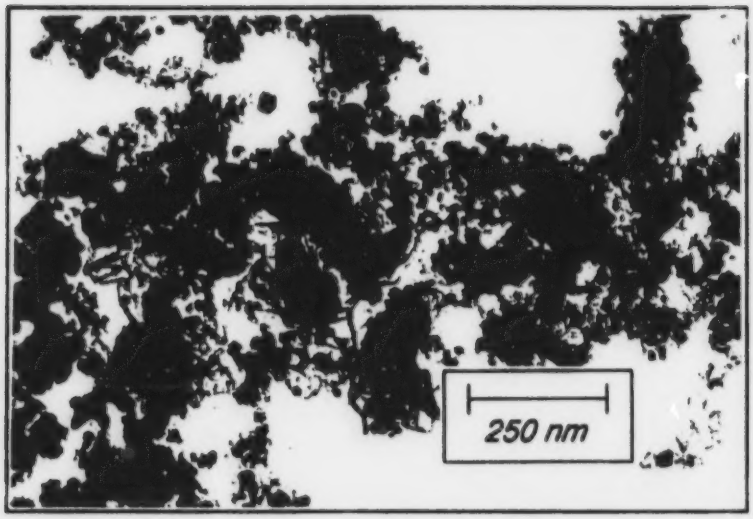

Figure 5.4 Micrographie de la poudre A13 au microscope électronique à transmission.

TABLEAU 5.3 DIAMÈTRES MOYENS DES PARTICULES DÉCOULANT DES ANALYSES DE DIFFRACTION RX ET DES MESURES DE SURFACE SPÉCIFIQUE DES ESSAIS DE LA SÉRIE PRÉLIMINAIRE A: ÉVAPORATION EN VOL D'UNE POUDRE DE SILICIUM.

	diamètre moyen des particules (*nm*)							
	d'après l'équation de Scherrer (4.45), identification et position du pic rayons X (2θ)							d'après la surface spécifique
#exp	C 26,4°	Si 28,4°	Si 47,3°	α-SiC 33,7°	α,β-SiC 35,7°	α-SiC 38,1°	β-SiC 41,6°	(éq. 4.49)
A09	8	83	99	15	23	10	50	71
A10	7	52	103	15	20	12	41	76
A12	5	51	69	16	17	9	31	63
A13	6	141	>200	18	14	8	64	51
A14	6	99	109	21	13	11	22	58
A15	7	>200	110	21	19	11	38	61

L'opération de ce type de réacteur pour des durées d'exposition au delà de 10 à 20 minutes donne lieu à d'importants dépôts sur la paroi refroidie de cette configuration de réacteur comme illustré à la figure 5.5. Ce dépôt s'attache sous l'anode du chalumeau à plasma et se répartit autour du jet de plasma grâce au mouvement tangentiel des gaz plasmagènes. Son taux de croissance dépend directement du débit d'alimentation du silicium. La présence de ce dépôt finit par bloquer l'orifice du point d'injection de la poudre de silicium.

Avec cette configuration de réacteur, les pertes énergétiques dans le chalumeau à plasma et dans la chambre de vaporisation sont importantes. Il s'y perd 43 à 49% de l'énergie dans le système anode-cathode du chalumeau et 21 à 38% dans la chambre de vaporisation (tableau 5.4). En conséquence, 27 à 30% de l'énergie demeure disponible pour vaporiser le silicium lorsque la durée d'alimentation de poudre est inférieure à dix minutes (expériences A12 et A15, voir le tableau 5.1). Après vingt minutes d'alimentation, cette énergie disponible tombe en dessous de 20% de l'énergie produite par le chalumeau à plasma. Le comportement énergétique dépend directement de la présence du dépôt de silicium adhérant sous l'anode et sur les parois de la chambre de vaporisation.

5.2.2 Évaporation d'un cylindre de silicium

Comme la présence de parois froides dans la zone d'évaporation favorise la formation d'un dépôt entourant le plasma, l'idée est venue de préformer une pièce cylindrique contenant la poudre de silicium et de la placer dans la chambre de vaporisation sous le chalumeau. Cette approche vise un meilleur taux d'évaporation du matériau par transfert direct de l'énergie du plasma sur la surface interne du cylindre.

a) Description du réacteur

Le réacteur est similaire à celui décrit à la section précédente. Le point d'injection de la poudre de silicium sous l'anode du chalumeau a été retiré et un épaulement à la base de cette chambre a été ajouté pour retenir en place un cylindre de silicium de 50 *mm* de diamètre externe et 60 *mm* de long (fig. 5.6). Le jet de plasma passe à travers le canal interne du cylindre dont le diamètre est de 9 *mm* et en chauffe rapidement la surface jusqu'à sa vaporisation.

b) Mise en œuvre du cylindre

Le cylindre de silicium composite est formé d'un mélange de poudres contenant 79,1% en masse de silicium, 8,5% de carbone graphitique et 12,4% de glucose à titre de liant. Mélangé à 29 *mL* d'eau par 100 *g* de matériau sec, l'ensemble forme une pâte homogène qui est séchée dans un moule à 383 *K* durant 24 heures.

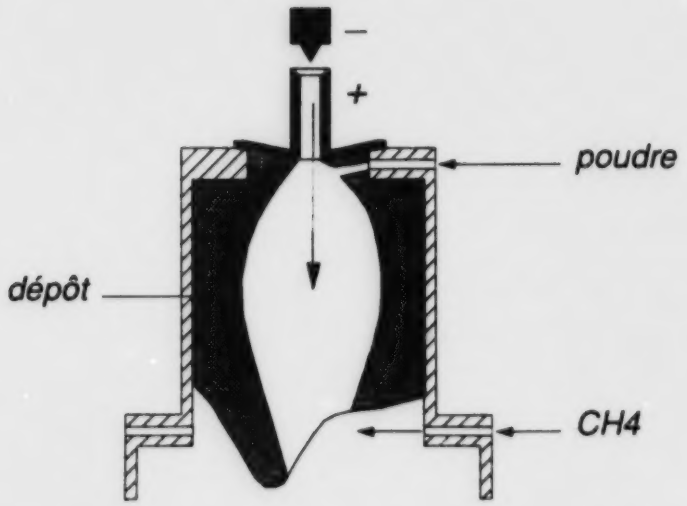

Figure 5.5 Forme du dépôt de silicium dans la zone d'évaporation.

TABLEAU 5.4 MESURES CALORIMÉTRIQUES DURANT LES ESSAIS DE LA SÉRIE PRÉLIMINAIRE A: ÉVAPORATION EN VOL D'UNE POUDRE DE SILICIUM.

	puissance du plasma	pertes thermiques (%)		
#exp	(*kW*)	chalumeau	réacteur	zone de condens. et coll.
A09	24,5	48,7	32,1	19,2
A10	27,5	43,3	37,8	18,9
A12	25,5	48,7	23,9	27,4
A13	25,5	47,8	37,1	15,1
A14	27,0	46,5	38,2	15,3
A15	24,7	47,5	21,5	31,0

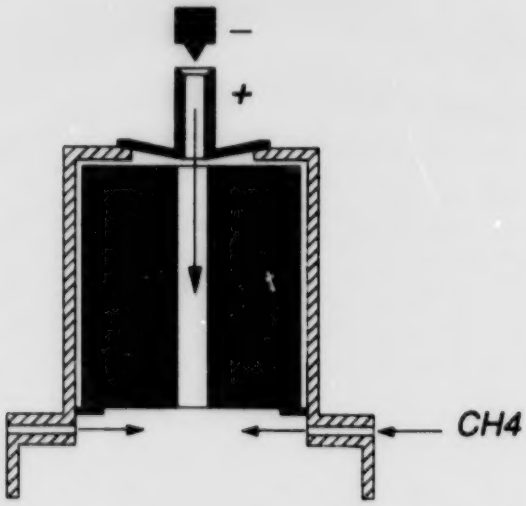

Figure 5.6 Réacteur pour l'évaporation d'un cylindre composite de silicium et carbone.

Le liant donne au matériau après séchage une résistance mécanique suffisante pour la manipulation de la pièce sans aucun traitement de frittage. La pièce produite est dure et poreuse, ce qui la rend résistante aux chocs thermiques, à la dilatation thermique, tout en permettant l'échappement des gaz de pyrolyse provenant de la décomposition thermique du liant organique. Le carbone graphitique ajouté dans le mélange carbure partiellement le silicium fondu l'empêchant de couler par le fond.

c) Résultats

Cette série d'expérience montre l'influence de la pression (50,6 et 101,3 *kPa*), de la puissance du plasma (15 et 25 *kW*) et du débit de méthane (1 et 2 *L/min*) sur la nature de la poudre obtenue. La durée d'évaporation est fixée à 5 minutes. Les conditions d'opération sont données au tableau 5.5.

Les résultats montrent que la pression a une influence importante sur la teneur en carbone libre des poudres produites. Celles-ci contiennent entre 0 et 3% en masse de carbone libre lorsque la pression d'opération est 50,6 *kPa* comparativement à une teneur entre 2 et 11% en masse à pression atmosphérique (tableau 5.6). La pression ne montre pas d'influence sur le pourcentage de silicium lié en SiC dans les poudres qui s'établit entre 83 et 99,6%.

TABLEAU 5.5 CONDITIONS D'OPÉRATION DES ESSAIS DE LA SÉRIE PRÉLIMINAIRE B: ÉVAPORATION D'UN CYLINDRE COMPOSITE DE SILICIUM ET CARBONE.

#exp	durée	qté Si évap.	débit CH_4	puiss. plasma	pression	débits des gaz plasmagènes(*L/min*)	
	(*min*)	(*g*)	(*L/min*)	(*kW*)	(*kPa*)	Ar	N_2
B101	5,0	6,9	1,0	15,3	101,3	0	23,6
B102	5,0	4,8	2,0	15,9	101,3	0	23,6
B103	5,0	8,1	1,0	25,7	101,3	0	23,6
B203	5,0	18,5	1,0	25,5	101,3	0	23,6
B104	5,0	18,5	2,0	25,4	101,3	0	23,6
B109	5,0	8,0	1,0	15,5	50,6	0	23,6
B110	5,0	8,0	2,0	15,1	50,6	0	23,6
B111	5,0	17,2	1,0	25,3	50,6	0	23,6
B112	5,0	18,5	2,0	25,8	50,6	0	23,6

Le débit de méthane a un effet important sur la teneur en silicium libre ainsi que sur la concentration en carbone libre. Un fort débit de méthane favorise la formation du silicium mais accroît la teneur en carbone libre dans les poudres.

La formation du carbure de silicium de structure cristalline cubique (β-SiC) dépend fortement de la puissance du plasma. À 15 *kW*, le carbure de silicium formé contient près de 26 à 40% de β-SiC bien qu'à 25 *kW*, cette proportion s'élève à des valeurs entre 59 et 68%.

La mesure des diamètres des cristallites montre que la croissance des particules de carbure de silicium est plus favorisée à une puissance de 25 *kW* qu'à 15 *kW*. À 15 *kW*, les cristallites du α-SiC ont des diamètres de 8 à 11 *nm* alors qu'à 25 *kW*, ils s'établissent entre 10 et 32 *nm*. Pour le β-SiC, les cristallites ont entre 8 et 24 *nm* de diamètre à 15 *kW*, et entre 15 et 31 *nm* à 25 *kW* (tableau 5.7). La poudre est donc plus fine en utilisant un plasma de 15 *kW* plutôt que de 25 *kW*. La réduction de la taille des particules montrée par l'élargissement des pics du carbure de silicium sur les spectres de diffraction rayons X des poudres produites à faible puissance (fig. 5.7) est confirmée par la mesure de la surface spécifique de celles-ci par la technique BET. En effet, les surfaces spécifiques se chiffrent entre 68 et 99 m^2/g lorsque la puissance générée par le chalumeau est 15 *kW* par rapport à 29 à 49 m^2/g à 25 *kW* (tableau 5.6).

TABLEAU 5.6 ANALYSE DES POUDRES DE SiC DES ESSAIS DE LA SÉRIE PRÉLIMINAIRE B: ÉVAPORATION D'UN CYLINDRE COMPOSITE DE SILICIUM ET CARBONE.

	concentrations, ω_i (% massique)				$\frac{\beta\text{-SiC}}{SiC_{total}}$	surface spécifique	Si lié dans le poudre
#exp	C	Si	α-SiC 2H	β-SiC 3C	(%masse)	(m^2/g)	(%)
B101	3,6	4,0	59,1	33,3	36,0	78,6	94,2
B102	11,2	0,2	60,4	28,1	31,8	82,6	99,6
B103	3,3	7,3	28,3	61,1	68,4	35,8	89,5
B203	2,4	12,2	34,7	50,8	59,4	47,1	83,2
B104	3,7	1,4	33,6	61,2	64,6	49,4	97,9
B109	n.d.	4,2	58,0	37,8	39,5	68,1	94,1
B110	3,1	8,5	65,6	22,8	25,8	98,6	88,0
B111	n.d.	12,6	28,0	59,4	68,0	32,7	82,9
B112	0,7	5,0	34,0	60,3	64,0	29,1	93,0

n.d.: non détecté

L'examen au microscope électronique à transmission confirme les observations faites sur les mesures de taille à partir des spectres de diffraction rayons X. La poudre B102 produite à 15 *kW* est formée de particules monocristallines de diamètre moyen inférieur à 15 *nm* et de particules plus grosses qui ont un diamètre moyen de l'ordre de 50 *nm*. Ces dernières sont, pour la plupart, une agglomération de quelques cristaux (fig. 5.8). Sur la micrographie de la poudre B102, apparaît une partie d'une particule sphérique de 500 *nm* qui semble de tout évidence être une particule de silicium libre. Les particules de la poudre B104 produite à 25 *kW* ont une taille nettement plus grande que celles de la poudre B102 (fig 5.9). Les petites particules dans ce cas ont des diamètres qui atteignent 25 *nm*. Il appararaît également des particules angulaires pouvant atteindre 150 *nm*.

Les essais réalisés avec cette configuration de réacteur ont cependant démontré que la paroi refroidie du réacteur, la proximité de l'anode refroidie au dessus du cylindre ainsi que la présence de la zone de trempe en dessous du cylindre limitent l'évaporation du cylindre. Seulement 3 à 5% de la masse du cylindre a été vaporisée avec un plasma d'une puissance de 15 *kW* et 10 à 14% par un plasma d'une puissance de 25 *kW* (tableau 5.8). Le centre du cylindre forme ensuite une cavité ellipsoïde (fig. 5.10). Le reste du matériau forme une masse frittée de silicium.

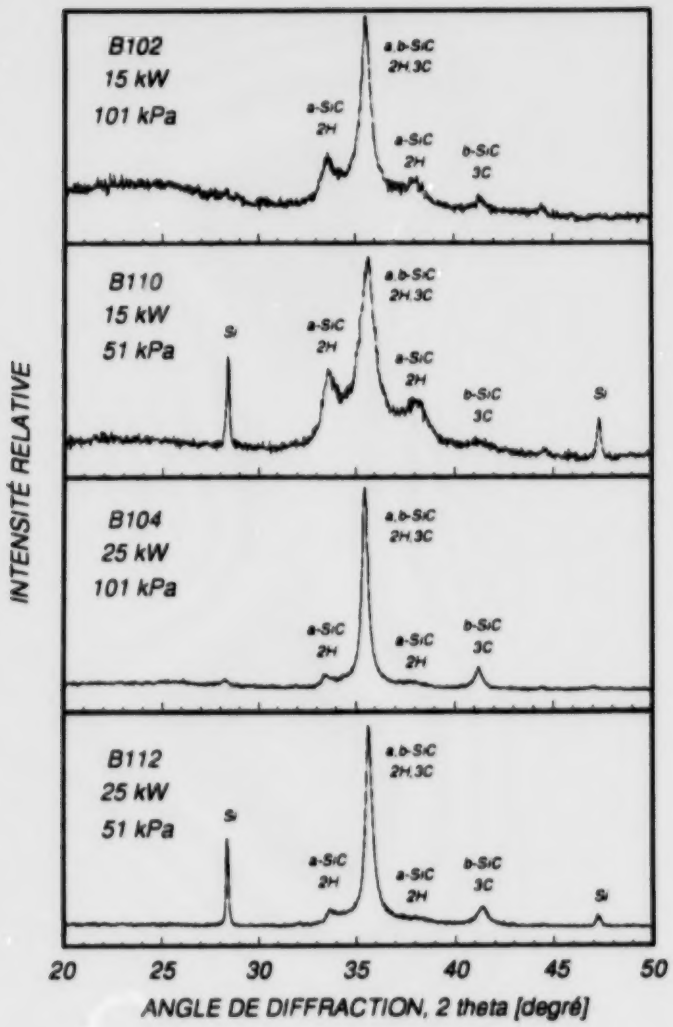

Figure 5.7 Spectrogrammes de diffraction rayons X obtenus pour les poudres de SiC synthétisées par évaporation d'un cylindre de silicium. Radiation CuKα.

TABLEAU 5.7 DIAMÈTRES MOYENS DES PARTICULES DÉCOULANT DES ANALYSES DE DIFFRACTION RX ET DES MESURES DE SURFACE SPÉCIFIQUE DES ESSAIS DE LA SÉRIE PRÉLIMINAIRE B: ÉVAPORATION D'UN CYLINDRE COMPOSITE DE SILICIUM ET CARBONE.

	diamètre moyen des particules (*nm*)							
	d'après l'équation de Scherrer (4.45), identification et position du pic rayons X (2θ)							d'après la surface spécifique
#exp	C 26,4°	Si 28,4°	Si 47,3°	α-SiC 33,7°	α,β-SiC 35,7°	α-SiC 38,1°	β-SiC 41,6°	(éq. 4.49)
B101	nm	40	88	12	11	9	18	25
B102	nm	>200	nm	11	11	9	21	24
B103	8	>200	69	27	26	7	31	55
B203	nm	>200	104	23	15	12	19	42
B104	11	23	50	16	18	13	25	39
B109	nm	141	39	11	11	10	16	28
B110	nm	137	70	8	8	7	24	20
B111	nm	>200	53	32	15	10	17	60
B112	nm	>200	84	21	15	10	16	66

nm: l'intensité du pic de diffraction RX n'a pas pu être mesuré convenablement.

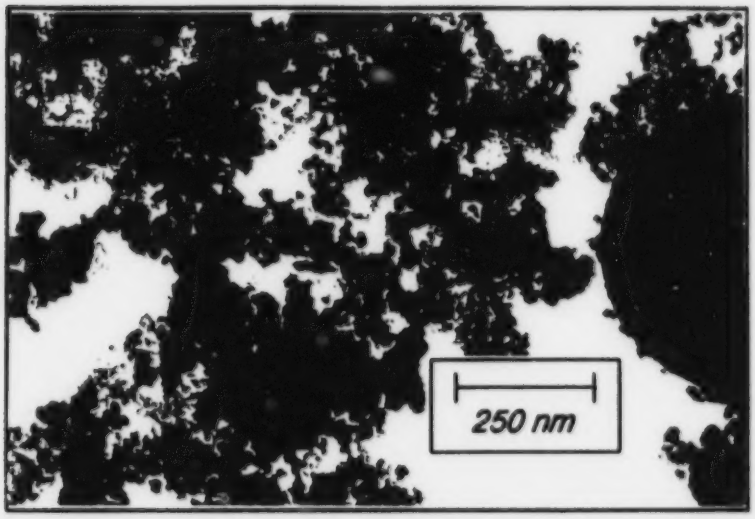

Figure 5.8 Micrographie de la poudre B102 au microscope électronique à transmission.

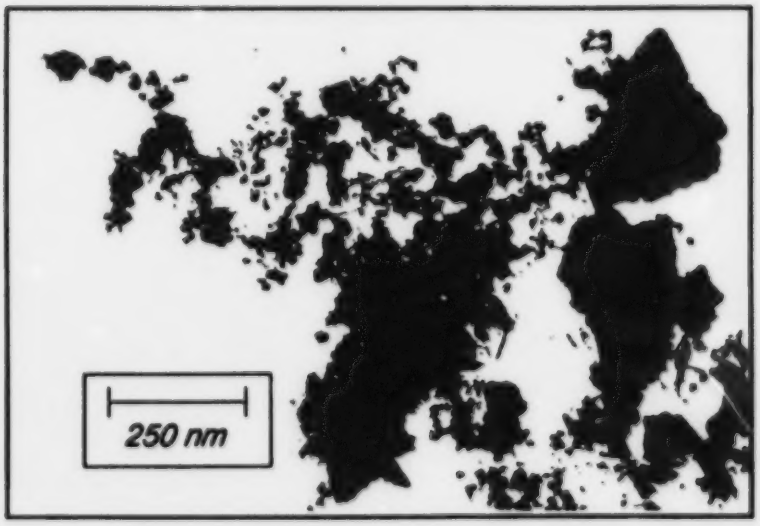

Figure 5.9 Micrographie de la poudre B104 au microscope électronique à transmission.

TABLEAU 5.8 VARIATION DE LA MASSE DU CYLINDRE DURANT LES ESSAIS DE LA SÉRIE PRÉLIMINAIRE B: ÉVAPORATION D'UN CYLINDRE COMPOSITE DE SILICIUM ET CARBONE.

#exp	puissance du plasma	masse initiale du cylindre	masse finale du cylindre	proportion évaporée
	(*kW*)	(*g*)	(*g*)	(%)
B101	15,3	158,4	151,6	4,3
B102	15,9	185,2	180,4	2,6
B103	25,7	124,9	106,8	14,5
B203	25,5	184,4	166,0	10,0
B104	25,4	132,1	113,6	14,0
B109	15,5	201,5	193,5	4,0
B110	15,1	169,7	161,7	4,7
B111	25,3	160,5	143,3	10,7
B112	25,8	171,9	153,4	10,8

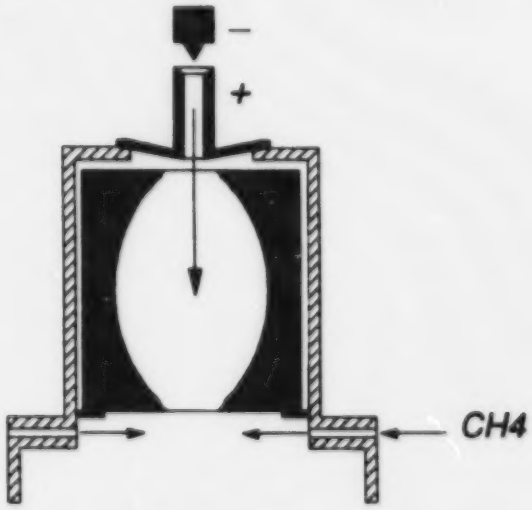

Figure 5.10 Profil du silicium observé après évaporation.

Les pertes thermiques dans le chalumeau dépendent de la puissance générée. À 15 *kW*, les pertes dans le chalumeau se chiffrent entre 36 et 40% bien qu'à 25 *kW*, des pertes légèrement plus importantes sont observées (entre 40 et 43%) (tableau 5.9). Le transfert énergétique entre le plasma et le cylindre composite de silicium appuyé sur les parois refroidies de la chambre de vaporisation se situe autour de 30% de la puissance générée, ce qui est semblable aux pertes observées durant les expériences de la série précédente pour laquelle le dépôt de silicium s'est avéré responsable en partie envers ces pertes thermiques.

TABLEAU 5.9 MESURES CALORIMÉTRIQUES DURANT LES ESSAIS DE LA SÉRIE PRÉLIMINAIRE B: ÉVAPORATION D'UN CYLINDRE COMPOSITE DE SILICIUM ET CARBONE.

	puissance du plasma	pertes thermiques (%)		
#exp	(*kW*)	chalumeau	réacteur	zone de condens. et coll.
B101	15,3	39,6	30,4	30,0
B102	15,9	39,3	25,8	34,9
B103	25,7	43,0	29,9	27,1
B203	25,5	43,2	30,3	26,5
B104	25,4	42,2	33,3	24,5
B109	15,5	36,6	40,2	23,2
B110	15,1	37,2	32,9	29,9
B111	25,3	40,8	29,8	29,4
B112	25,8	42,0	26,2	31,8

Cherchant à optimiser la formation du carbure de silicium, les conditions optimales découlant de cette série d'expériences sont: un excès de méthane et une pression d'opération élevée. Une forte puissance de plasma aura pour effet de favoriser la cristallinité cubique des particules de SiC. À cause des limitations de l'équipement, la pression atmosphérique et une puissance générée du plasma de 25 *kW* sont des conditions souhaitables pour les prochaines séries d'essais.

5.3 Réacteur rotatif de vaporisation du silicium

En dépit des qualités intéressantes des poudres obtenues avec la série préliminaire B, la faible récupération des poudres a mené à la conclusion qu'il fallait se diriger vers une adaptation en continu de l'évaporation de la pièce de silicium en exploitant l'idée d'un réacteur rotatif vertical. Le défi à relever avec cette nouvelle orientation est l'obtention d'un procédé de synthèse du carbure de silicium en continu sans avoir à sacrifier la conversion, les rendements énergétiques ou la récupération des produits.

Le choix envers le concept d'un réacteur rotatif pour réaliser la synthèse du carbure de silicium est motivé par les raisons suivantes susceptibles de résoudre les problèmes rencontrés avec les premières conceptions:

- Possibilité de récupérer le matériel non-vaporisé par un premier passage dans le plasma sur les parois internes du réacteur rotatif. Ce matériel demeure disponible pour une évaporation subséquente.
- Réduction du flux thermique radial du plasma en entourant celui-ci par le matériau à évaporer. Les pertes radiatives sont alors récupérées sur le matériau à évaporer par confinement de ce dernier autour du plasma.
- Le mouvement rotatif de la paroi interne du réacteur contribue à distribuer uniformément le matériau fondu autour du plasma. Un seul point d'alimentation de la poudre de silicium est suffisant.

5.3.1 Description du réacteur

Le réacteur rotatif est illustré à la figure 5.11. Il s'agit d'un creuset de graphite au dessus duquel la poudre de silicium est introduite. La sonde d'alimentation en silicium est inclinée à 60° par rapport à l'axe du jet du plasma. L'ouverture de la sonde se situe à 15 *mm* sous l'anode du chalumeau à plasma et est décalée de 15 *mm* par rapport à l'axe. De cette façon, le jet de poudre est entrainé par l'écoulement des gaz du plasma vers l'intérieur du creuset en rotation.

Le creuset en graphite comporte trois cylindres concentriques et un tube central qui recevra le silicium. Cet ensemble vise la réduction des pertes radiatives avec peu d'inertie thermique pour le réacteur. La figure 5.12 illustre en détail l'ensemble du creuset. Le cylindre externe mesure 81 *mm* de diamètre interne, 89 *mm* de diamètre externe, et 82 *mm* de longueur. Le cylindre intermédiaire mesure 63 *mm* de diamètre interne, 76 *mm* de diamètre externe, et 82 *mm* de longueur. Le cylindre interne mesure 50 *mm* de diamètre interne, 58 *mm* de diamètre externe avec une longueur totale de 95 *mm*. Le tube central s'insert à l'intérieur du creuset interne afin de pouvoir ajuster la distance entre le creuset et le chalumeau, compte tenu du type de la sonde et de la position de celle-ci.

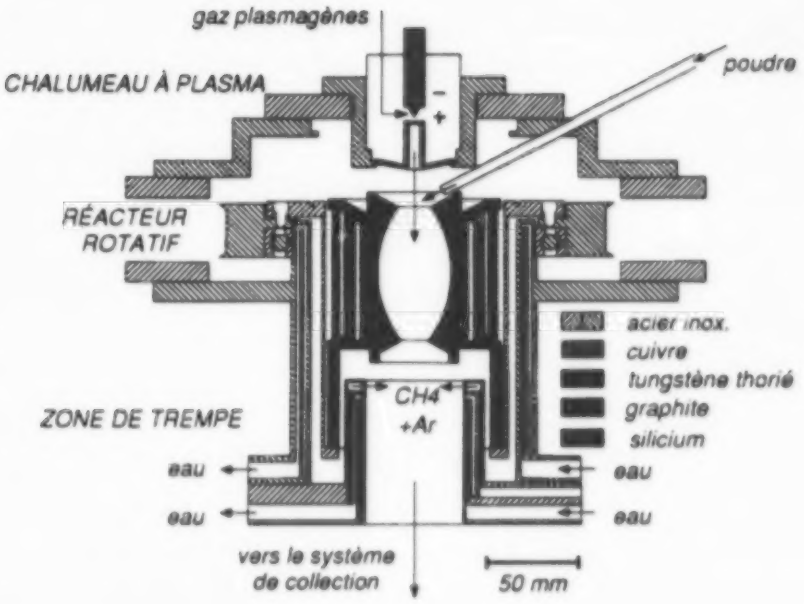

Figure 5.11 Réacteur rotatif vertical pour l'évaporation en continu du silicium.

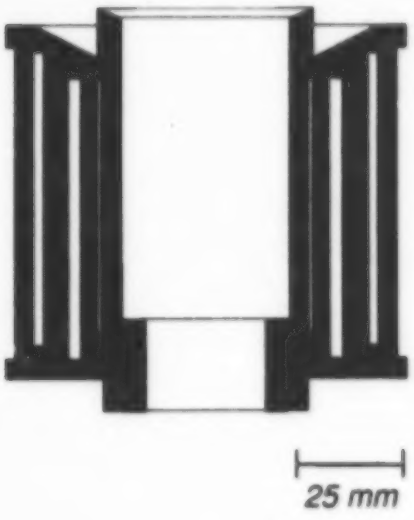

Figure 5.12 Détails de l'ensemble du creuset en graphite.

L'ensemble du creuset est supporté par un tambour rotatif en acier. Ce dernier est fixé sur le support du réacteur par un roulement à billes en acier. Le mouvement du tambour est assuré par un moteur à vitesse variable induite par une courroie dentelée en caoutchouc (fig. 5.13). Les vitesses de rotation varient entre 100 et 800 tours par minute.

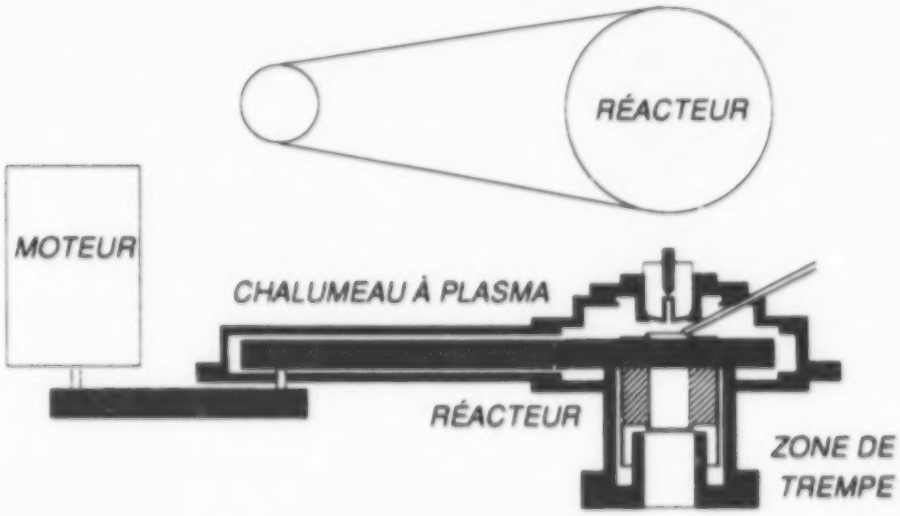

Figure 5.13 Système d'entrainement du réacteur rotatif.

La zone de trempe prend place sous les creusets en graphite. Elle consiste en un tube à paroi refroidie à l'eau de 50 *mm* de diamètre (illustré sur la figure 5.11). Le méthane, dilué dans de l'argon, est introduit radialement à travers trois ouvertures de 1,5 *mm* de diamètre dans le haut du tube. La longueur totale de la zone de trempe est 75 *mm*.

5.3.2 Détermination de la vitesse de rotation du réacteur

Comme il est prévu que le silicium puisse former un film liquide sur la paroi du creuset en graphite, il faut estimer a priori la vitesse de rotation du réacteur pour éviter que le liquide coule par le fond ou déborde par dessus. La forme théorique d'une couche liquide dans un cylindre en rotation est illustrée à la figure 5.14. L'hydrodynamique du système est régie par les équations suivantes [BIRD *et al.*, 1960]:

Composante radiale:

$$\frac{\rho u_\theta^2}{r} = \frac{\partial P}{\partial r} \tag{5.4}$$

Composante angulaire:

$$\eta \frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}(r u_\theta)\right) = 0 \tag{5.5}$$

Composante axiale:

$$-\frac{\partial P}{\partial z} - \rho g = 0 \tag{5.6}$$

Dans ces équations, P est la pression excercée sur le liquide, ρ et η sont la densité et la viscosité du liquide respectivement, r et z, la position radiale et axiale respectivement, g, l'accélération gravitationnelle, et u_θ, la vitesse angulaire du système. L'intégration de ces équations à l'intérieur des limitations physiques génère l'équation d'une parabole représentant la surface du film liquide:

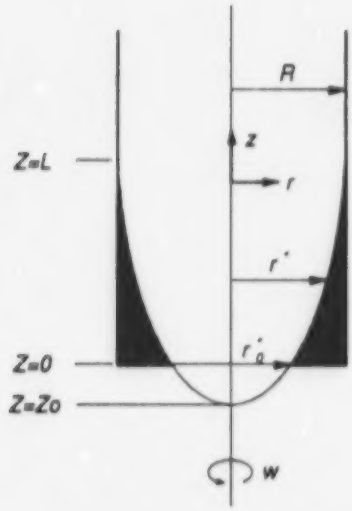

Figure 5.14 Comportement d'un liquide dans un cylindre en rotation.

$$z - z_0 = \frac{\omega^2 r^{*2}}{2g} \tag{5.7}$$

où ω est la vitesse de rotation en radian par seconde et r^*, la position radiale sur la parabole.

Le système est limité par les conditions de frontière suivantes:

$$z = z_0 \ , \ r^* = 0 \tag{5.8}$$

$$z = L \ , \ r^* = R_c \tag{5.9}$$

où L représente la hauteur du film liquide lèchant la paroi du creuset tournant à une vitesse ω, et R_c est le rayon interne du creuset.

L'équation (5.7) devient avec la condition de frontière (5.9):

$$z_0 = L - \frac{\omega^2 R_c^2}{2g} \tag{5.10}$$

qui, réintroduite dans l'équation (5.7), génère l'équation générale de la parabole:

$$z = L + \frac{\omega^2}{2g}(r^{*2} - R_c^2) \tag{5.11}$$

Le volume du liquide dans le creuset s'obtient par la double integration:

$$V_L = \int_{z=0}^{L} \int_{r=r^*}^{R_c} 2\pi r \, dr \, dz \tag{5.12}$$

avec r^*, limité par l'équation (5.11):

$$r^* = \sqrt{\frac{2g}{\omega^2}(z - L) + R_c^2} \tag{5.13}$$

pour former les courbes iso-L applicables pour $r_0^* \geq 0$, représentant le volume de liquide impliqué, V_L, lorsque le niveau supérieur du liquide atteint une hauteur L à une vitesse de rotation ω:

$$V_L = \frac{\pi g L^2}{\omega^2} \tag{5.14}$$

À $z = 0$, l'équation (5.13) donne:

$$L = \frac{\omega^2}{2g}(R_c^2 - r_0^{*2}) \tag{5.15}$$

Ce résultat, substitué dans l'équation (5.14), génère les courbes iso-r_0^*:

$$V_L = \frac{\pi \omega^2}{4g}(R_c^2 - r_0^{*2})^2 \tag{5.16}$$

Ces courbes représentent le volume de liquide qui forme une ouverture de rayon r_0^* au fond du creuset tournant à une vitesse ω.

Afin de compléter les courbes V_L en fonction de ω dans le cas où $z_0 > 0$ lorsque le ménisque liquide est réel et se situe à l'intérieur du cylindre, les courbes iso-L s'obtiennent par:

$$V_L = \pi R_c^2 z_0 \quad + \int_{z=0}^{L} \int_{r=r^*}^{R_c} 2\pi r \, dr \, dz \tag{5.17}$$

dont la solution est:

$$V_L = \pi R_c^2 z_0 + \frac{2\pi g}{\omega^2}\left(\frac{L^2}{2} - L z_0 + \frac{z_0^2}{2}\right) \tag{5.18}$$

avec z_0 donné par l'équation (5.10). Pour la situation limite $\omega = 0$, le volume liquide tend vers:

$$V_L = 2\pi R_c L \tag{5.19}$$

À la frontière: $z_0 = 0$, et seulement pour cette valeur, les équations (5.14) et (5.18) coincident.

Le tracé des courbes des iso-L and iso-r^* pour un creuset de 50 *mm* de diamètre (R_c=25 *mm*) montre que pour un creuset de 70 *mm* de longueur et une ouverture de fond de 12,5 *mm* de rayon, une vitesse de rotation autour de 500 tours par minutes est optimale (fig. 5.15).

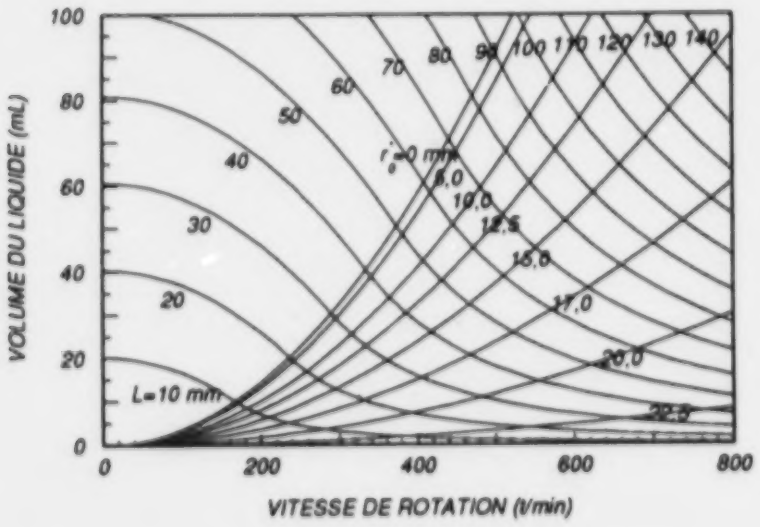

Figure 5.15 Volume d'un liquide dans un cylindre rotatif de 25 *mm* de rayon en fonction de la vitesse de rotation, de la hauteur du cylindre et de la dimension d'ouverture par le fond.

5.3.3 Forme du film liquide observé dans le creuset

Les essais AxFR et BxFR ont été réalisés pour vérifier expérimentalement la forme de la phase de silicium fondu dans le réacteur rotatif en utilisant un cylindre composite de silicium placé dans le tube central du creuset de graphite, sous l'anode du chalumeau. La composition du cylindre est décrite à la section 5.2.2b. Les conditions d'opération sont données au tableau 5.10.

TABLEAU 5.10 CONDITIONS D'OPÉRATION DES ESSAIS SUR LE RÉACTEUR ROTATIF - ÉVAPORATION D'UN CYLINDRE COMPOSITE DE SILICIUM ET CARBONE.

#exp	durée	débit CH_4 [1]	puiss. plasma	débits des gaz plasmagènes (*L/min*)		vitesse de rotation
	(*min*)	(*L/min*)	(*kW*)	Ar	N_2	(*t/min*)
A1FR	15	2,0	19,9	16,5	7,1	500
A2FR	15	2,0	19,8	16,5	7,1	300
A3FR	15	2,0	20,3	16,5	7,1	100
B1FR	15	2,0	25,5	11,8	11,8	500
B2FR	15	2,0	25,7	11,8	11,8	500

[1] dilué dans 4 *L/min* d'argon.

La forme du film obtenu après 15 minutes d'opération, nécessaire pour atteindre le régime permanent énergétique du réacteur, n'est pas parabolique comme prévu. Les pertes de chaleur dans la zone supérieure dues à la proximité de l'anode du chalumeau refroidie à l'eau, et les pertes de chaleur dans la partie inférieure dues à la présence de la zone de trempe, génèrent plutôt une forme ellipsoïde de même nature que celle observée avec le cylindre de silicium des essais préliminaires B (fig. 5.10). À cause des pertes thermiques aux deux extrémités, la fusion et l'évaporation du silicium ne se produisent qu'au centre du cylindre. Une augmentation de la puissance du plasma de 20 à 25 *kW* n'accroît pas le diamètre de l'ouverture du cylindre dans la partie supérieure mais déplace la zone d'évaporation vers le bas.

Les pertes thermiques dans le chalumeau sont importantes et s'établissent autour de 50% (tableau 5.12). Il faut prendre note que ces pertes incluent non seulement les pertes dans l'ensemble anode-cathode du chalumeau mais aussi les pertes thermiques dans le support du chalumeau positionnant ce dernier au dessus du creuset.

La variation de la vitesse de rotation du réacteur entre 100 et 500 tours par minute ne montre pas d'effet significatif sur la forme résultante du cylindre de silicium. Dans tous les cas, la teneur en silicium libre dans les poudres de carbure de silicium produites est inférieur à 0,5% en masse (tableau 5.11).

TABLEAU 5.11 ANALYSE DES POUDRES DE SiC DES ESSAIS SUR LE RÉACTEUR ROTATIF - ÉVAPORATION D'UN CYLINDRE COMPOSITE DE SILICIUM ET CARBONE.

	concentrations, ω_i (% massique)				$\frac{\beta\text{-SiC}}{SiC_{total}}$	surface spécifique	Si lié dans la poudre
#exp	C	Si	α-SiC 2H	β-SiC 3C	(%masse)	(m^2/g)	(%)
A1FR	10,3	0,1	36,2	53,4	59,6	35,9	99,8
A2FR	8,9	0,4	33,9	56,8	62,6	38,1	99,3
A3FR	10,4	tr	36,6	53,0	59,2	38,0	100,0
B1FR	2,3	nd	34,7	63,0	64,5	22,9	100,0
B2FR	2,9	nd	37,6	59,5	61,3	29,7	100,0

tr : traces
nd : non détecté

5.3.4 Résultats

Les résultats discutés dans ce qui suit se rapportent à des expériences réalisées en alimentant en continu une poudre de silicium dans le réacteur rotatif. La série CxFR a été réalisée en introduisant le liquide organique utilisé pour la collection de la poudre dans la partie supérieure de la chambre de condensation (point B, fig. 4.3). L'influence de différents débits de méthane a été étudiée pour un débit de silicium fixé autour de 3 *g/min* (tableau 5.13). Le creuset interne utilisé est le creuset contenant déjà le silicium à la suite de l'essai B2FR dont la forme intérieure correspond à la forme obtenue en régime permanent.

Tel qu'observé précédemment, le débit du méthane a un effet direct sur la teneur en silicium libre dans les poudres. En absence de méthane, la carburation du silicium en phase vapeur s'effectue en partie par le liquide organique utilisé pour la collection des poudres. Ceci donne lieu à des valeurs de silicium lié en SiC dans les poudres d'environ 51%. En augmentant le débit de méthane jusqu'à 6 *L/min* (portant à 2,15 le rapport atomique C/Si des réactifs), la quantité de silicium lié en SiC dans

TABLEAU 5.12 MESURES CALORIMÉTRIQUES SUR LE RÉACTEUR ROTATIF - ÉVAPORATION D'UN CYLINDRE COMPOSITE DE SILICIUM ET CARBONE.

	puissance du plasma	pertes thermiques (%)			
#exp	(*kW*)	chalumeau et support	réacteur	zone de trempe	zone de condens. et coll.
A1FR	19,9	51,8	23,5	12,2	12,5
A2FR	19,8	54,1	24,0	11,4	10,5
A3FR	20,3	53,3	23,3	12,5	10,9
B1FR	25,5	50,7	21,8	16,6	10,9
B2FR	25,7	49,3	22,4	17,3	11,0

les poudres atteint 92% mais plafonne à ce niveau. Cette quantité de silicium lié augmente très peu lorsque le débit de méthane dépasse 3 *L/min* (rapport atomique C/Si de 1,19) (tableau 5.14). La figure 5.16 illustre cette situation dans laquelle l'intensité des pics du silicium ne changent presque plus par rapport à l'intensité des pics du SiC au delà de cette limite. Il faut donc utiliser plus de 1,2 fois le débit stœchiométrique de méthane pour atteindre au delà de 89% du silicium lié en SiC dans les poudres avec ce réacteur. Cependant, cette condition induit une teneur en carbone libre supérieure à 7,5% en masse (tableau 5.14). Le débit stœchiométrique de méthane correspond à 2,61 *L/min* pour un débit de 3 *g/min* de silicium (équation (5.3)).

Par ailleurs, la conversion du silicium calculée par rapport à la masse totale de silicium introduit dans le réacteur (équation (5.2)), est nettement favorisée en augmentant le débit de méthane. En effet, en absence de méthane (essai C5FR), la conversion ne dépasse pas 13%; beaucoup de silicium demeure dans le creuset (tableau 5.15) et la teneur en silicium libre dans les poudres est élevée (tableau 5.14). Par contre, pour des débits de méthane de 4 et 6 *L/min* (rapports atomiques C/Si de 1,48 et 2,15 respectivement), la conversion s'établit à 53,8% et 43,7%.

TABLEAU 5.13 CONDITIONS D'OPÉRATION DES ESSAIS SUR LE RÉACTEUR ROTATIF - ALIMENTATION CONTINUE D'UNE POUDRE DE SILICIUM.

#exp[1]	durée d'alim.	débit Si[2]	débit CH_4[3]	rapport C/Si	puiss. plasma	débits des gaz plasmagènes (*L/min*)	
	(*min*)	(*g/min*)	(*L/min*)	(molaire)	(*kW*)	Ar	N_2
C5FR	30	3,2	0	0	24,0	11,8	11,8
C2FR	30	2,7	2,0	0,85	25,1	11,8	11,8
C6FR	30	2,9	3,0	1,19	25,1	11,8	11,8
C3FR	30	3,1	4,0	1,48	25,0	11,8	11,8
C4FR	30	3,2	6,0	2,15	24,2	11,8	11,8
E1FR	30	3,6	4,0	1,28	25,7	16,5	16,5
E2FR	30	3,1	6,0	2,22	25,4	16,5	16,5
F1FR	30	3,4	4,0	1,35	25,1	11,8	11,8
G1FR	30	3,2	4,0	1,44	24,6	11,8	11,8
G2FR	27	2,9	6,0	2,38	24,3	11,8	11,8
G4FR	28,5	3,1	4,0	1,48	25,2	11,8	11,8
G5FR	14,5	2,7	6,0	2,55	25,1	11,8	11,8
D1FR	13,5	3,1	6,0	2,22	25,0	11,8	11,8

[1] vitesse de rotation du creuset: 500 *t/min*
[2] gaz porteur: Ar=4 *L/min*
[3] dilué dans 4 *L/min* d'argon

Pour les conditions de la série CxFR, la proportion du β-SiC dans le carbure de silicium total se situe entre 55 et 67% (tableau 5.14). La surface spécifique varie entre 15,3 et 41,2 m^2/g pour des teneurs en carbone libre de 0,3 et 14,7% en masse respectivement. Encore ici, la surface spécifique dépend fortement de la teneur en carbone libre dans les poudres.

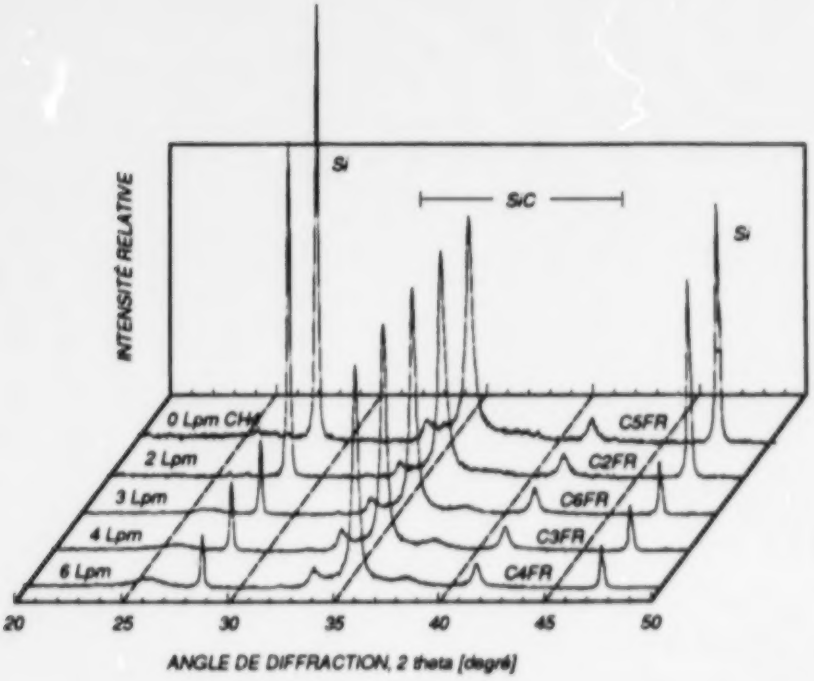

Figure 5.16 Spectrogrammes de diffraction rayons X obtenus pour les poudres de SiC de la série CxFR synthétisées dans le réacteur rotatif. Radiation CuKα.

Le liquide organique introduit dans la chambre de condensation contribue à la carburation du silicium. Cet effet est clairement démontré par l'essai C5FR pour lequel il n'y a pas eu de méthane d'introduit: les poudres résultantes contiennent 53,7% en masse de SiC et 10,1% de carbone libre. Ce carbone provient de la pyrolyse des vapeurs du liquide organique introduit dans le haut de la chambre de condensation des poudres.

Les essais E1FR et E2FR ont, comme nouvelles conditions par rapport à la série CxFR, l'utilisation d'un creuset central tubulaire illustré à la figure 5.17a et un débit de gaz plasmagène 40% plus élevé (tableau 5.13). Pour tenter de réduire la teneur de carbone libre, le liquide organique est introduit dans le venturie (position A, fig 4.3) plutôt que dans le haut de la chambre de condensation. Cette configuration de réacteur donne des conversions de silicium très faibles par rapport à celles obtenues pour la série CxFR. Pour un débit de méthane de 4 *L/min*, la conversion obtenue pour l'essai E1FR est 21,1% par rapport à 53,8% pour l'essai C3FR. Une augmentation du débit de méthane à 6 *L/min* améliore la situation en donnant lieu à une conversion de 28,5% pour l'essai E2FR, ce qui est faible par rapport à 43,7% obtenue avec l'essai correspondant C4FR (tableau 5.15).

TABLEAU 5.14 ANALYSE DES POUDRES DE SiC DES ESSAIS SUR LE RÉACTEUR ROTATIF - ALIMENTATION CONTINUE D'UNE POUDRE DE SILICIUM.

	concentrations, ω_i (% massique)				$\frac{\beta\text{-SiC}}{SiC_{total}}$	surface spécifique	Si lié dans la poudre
#exp	C	Si	α-SiC 2H	β-SiC 3C	(%masse)	(m^2/g)	(%)
C5FR	10,1	36,2	20,4	33,3	62,0	37,2	50,9
C2FR	0,3	30,8	22,7	46,2	67,0	15,3	61,0
C6FR	7,5	7,6	33,1	51,8	61,0	32,4	88,7
C3FR	11,3	6,0	37,3	45,4	54,9	39,9	90,6
C4FR	14,7	4,5	35,4	45,4	56,2	41,2	92,6
E1FR	8,0	41,2	19,4	31,4	61,8	32,5	46,3
E2FR	35,1	16,5	18,5	29,9	61,8	60,5	67,1
F1FR	23,3	23,5	17,8	35,4	66,5	43,0	61,3
G1FR	12,8	17,8	23,9	45,5	65,6	31,3	73,0
G2FR	31,0	6,2	27,0	35,8	57,0	49,7	87,7
G4FR	8,6	10,0	33,5	47,9	58,8	33,4	85,1
G5FR	15,3	2,9	35,7	46,1	56,3	36,4	95,2
D1FR	13,6	2,0	54,0	30,4	36,1	67,1	96,8

Par ailleurs, le silicium lié en SiC dans les poudres est beaucoup plus faible pour cette série. Pour un débit de méthane de 4 *L/min*, 46,3% du silicium présent dans la poudre E1FR est lié en SiC par rapport à 90,6% pour l'essai C3FR. Un débit de méthane porté à 6 *L/min* accroît ces valeurs: 67,1% du silicium est lié dans les poudres E2FR par rapport à 92,6% pour l'essai C4FR.

Une augmentation du débit de gaz plasmagène de 40% n'aide pas non plus à la quantité de silicium lié en SiC dans les poudres car, en reprenant les conditions de l'essai E1FR mais en réduisant les débits de gaz à ceux utilisés pour l'essai C3FR (11,8 *L/min* d'argon, 11,8 *L/min* d'azote), cette quantité passe de 46,3% (E1FR) à 61,3% (F1FR). Cependant, elle est toujours faible par rapport à

TABLEAU 5.15 RÉCUPERATION DES PRODUITS DES ESSAIS SUR LE RÉACTEUR ROTATIF DANS LES DIFFÉRENTES PARTIES DU MONTAGE - ALIMENTATION CONTINUE D'UNE POUDRE DE SILICIUM.

#exp	masse de Si alim.	variation de la masse du creuset	récupération des poudres (*g*)			conversion
	(*g*)	(*g*)	zone de trempe	système de coll.	filtre	(%)
C5FR	95,4	64,8	11,9	15,2	5,2	12,7
C2FR	80,2	57,0	12,4	24,1	6,8	26,1
C6FR	86,5	60,9	14,3	12,9	11,2	26,4
C3FR	93,1	41,3	15,0	39,3	32,2	53,8
C4FR	95,4	51,7	13,5	32,7	27,4	43,7
E1FR	107,2	53,7	16,7	33,4	13,5	21,1
E2FR	94,2	39,1	24,7	24,5	29,9	28,5
F1FR	101,6	44,3	15,4	23,4	24,4	23,2
G1FR	96,7	50,2	17,7	19,2	16,1	26,6
G2FR	77,5	33,5	19,2	16,3	30,0	37,2
G4FR	88,7	34,7	22,2	34,1	21,6	50,1
G5FR	39,7	15,4	11,1	19,5	15,4	66,6
D1FR	42,1	9,1	5,0	13,9	17,8	51,5

l'essai C3FR qui est de 90,6%. Quant à la conversion de l'essai F1FR, elle est légèrement supérieure à l'essai E1FR (23,2% par rapport à 21,7%) mais est toujours nettement inférieure à l'essai C3FR (53,8%).

Les faibles conversions ainsi que les faibles pourcentages de silicium lié en SiC dans les poudres des essais de la série ExFR et de l'essai F1FR sont dues à la géométrie du creuset interne

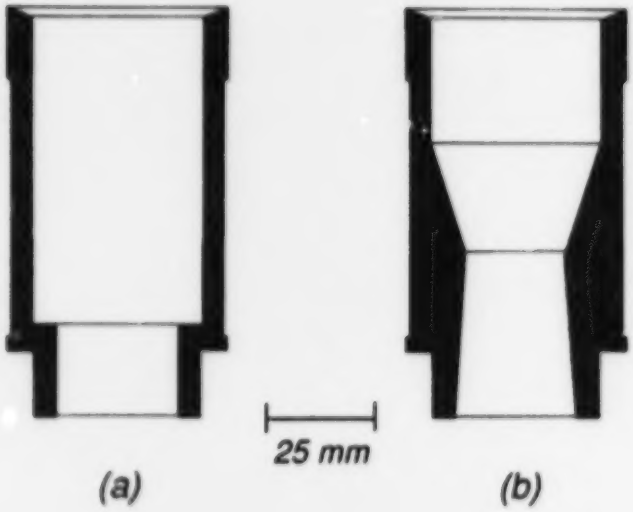

Figure 5.17 Géométries du creuset central du réacteur rotatif.

(fig. 5.17a). L'ouverture de 25 *mm* est beaucoup trop grande et une grande partie des particules de silicium passe à travers le tube sans adhérer à la paroi pour une évaporation ultérieure. L'interaction plasma-silicium est insuffisante dans ce cas-ci.

Comme les résultats obtenus avec la série CxFR utilisant un creuset forme ellipsoïde de même type qu'à la figure 5.10 sont plus prometteurs que ceux de la série ExFR, la forme du creuset a été modifiée afin d'évaluer l'influence d'un resserrement à l'intérieur de celui-ci sur la conversion. Ceci peut accroître l'adhésion des particules de silicium sur la paroi et améliorer l'interaction plasma-silicium. Les essais G1FR et G2FR reprennent les conditions C3FR et C4FR respectivement, en utilisant un creuset dont la forme est illustrée à la figure 5.17b. L'alimentation du liquide organique se fait toujours dans le venturie du système de collection (point A, fig. 4.3). La vérification de l'hypothèse qu'il faille un resserrement pour accroître la conversion du silicium donne des résultats positifs. Pour un débit de 4 *L/min* de méthane, la conversion obtenue est de 26,6% par rapport à 23,2% (F1FR) sans ce resserrement. Le silicium lié dans les poudres passe à 73% (G1FR) comparativement à 61,3% pour l'essai F1FR. Un plus grand débit de méthane porté à 6 *L/min*, augmente la conversion à 37,2% et le pourcentage lié en SiC dans les poudres à 87,7% mais ceci est accompagné d'une augmentation de la teneur en carbone libre de 12,8% (avec 4 *L/min*) à 31% en masse.

Afin de réexaminer dans ce cas l'influence de la carburation du silicium par les vapeurs du liquide organique, les essais G4FR et G5FR reprennent les conditions des essais G1FR et G2FR respectivement sauf pour le point d'alimentation du liquide organique se faisant au point B. Les conversions obtenues avec cette dernière série reproduit et dépasse même celles obtenues avec la série CxFR avec des valeurs de 50,1% (G4FR) par rapport à 53,8% (C4FR) pour une alimentation en méthane de 4 *L/min*, et 66,4% (G5FR) par rapport à 43,7% (C4FR) pour 6 *L/min* de méthane alimenté.

Quant aux quantités de silicium lié en SiC dans les poudres, elles sont comparables avec celles obtenues pour les essais CxFR: 85,1% (G4FR) par rapport à 90,6% (C3FR) avec 4 *L/min* de méthane; 95,2% (G5FR) par rapport à 92,6% (C4FR) avec 6 *L/min* de méthane.

La géométrie du creuset interne illustré à la figure 5.17b génère toutefois des recirculations en aval du resserrement qui favorisent la condensation des vapeurs sous l'anode et sur la sonde, rendant difficile l'alimentation des poudres durant trente minutes. Par ailleurs, alimenter le liquide organique dans la partie supérieure de la chambre de condensation produit des vapeurs au contact des gaz chauds et celles-ci sont recirculées dans la zone de trempe. Ceci a pour effet de favoriser des dépôts de carbure de silicium sous le creuset et d'en réduire rapidement l'ouverture. Ce problème ne se pose pas lorsque le liquide est alimenté dans le venturie mais on perd en efficacité de carburation.

Un essai à part qui mérite d'être mentionné, est l'essai D1FR (tableau 5.13). Cet essai reprend les conditions de l'expérience C4FR à la seule différence que le méthane est alimenté dans le haut du creuset parmi les gaz de gainage de la sonde (fig. 4.2b) plutôt que dans la zone de trempe sous le creuset (fig. 5.11). La quantité de silicium lié en SiC dans la poudre obtenue est comparable à celle observée pour l'essai C4FR (97%) de même que la teneur en carbone libre (autour de 14%) (tableau 5.14). La conversion est légèrement plus élevée dans ce cas-ci (51,1% par rapport à 43,7%). Cependant, la surface spécifique est significativement plus élevée (67,1 m^2/g comparativement à 41,2 m^2/g pour l'essai C4FR). Ceci est relié à la teneur plus importante du α-SiC(2H) qu'on retrouve dans les poudres. Le rapport β-SiC/(SiC total) est de 36,1% pour l'essai D1FR alors qu'un rapport de 56,2% a été obtenu pour l'essai C4FR. Ainsi, carburer le silicium dans une zone plus chaude favorise moins la formation du β-SiC. Cette position d'alimentation du méthane n'a pas été réutilisée car, avec cette configuration de réacteur, il se forme rapidement un dépôt de carbure de silicium dans la partie supérieure du creuset qui soude celui-ci à l'anode du chalumeau.

Le carbure de silicium produit dans ce procédé contient toujours les deux phases régulières, à savoir: le β-SiC et le α-SiC(2H) dans des proportions β-SiC/SiC total entre 55 et 67% sans influence apparente des conditions étudiées lorsque le méthane est introduit dans la zone de trempe.

Les particules de carbure de silicium ont des diamètres de cristallites inférieurs à 35 *nm* (tableau 5.16). Quant aux cristallites du silicium libre, ceux-ci ont des diamètres largement supérieurs à 50 *nm*, s'établissant pour la plupart au delà de 100 *nm*. La taille des cristallites du silicium libre

n'est pas typique d'une évaporation-recondensation du précurseur de départ mais provient des particules du précurseur fondu qui ne se sont pas évaporées durant le transit à travers le réacteur sans toucher à la paroi rotative du creuset.

L'examen au microscope électronique à transmission ne montre pas de différence entre la morphologie des particules des expériences C3FR (fig. 5.18) et G4FR (fig. 5.19). La catégorie des petites particules s'étend sur des diamètres inférieurs à 30 *nm* et celles-ci sont enfouies dans un film de carbone. De grosses particules angulaires d'un diamètre de l'ordre de 50 à 250 *nm* de même nature que celles observées sur les poudres produites à 25 *kW* durant les essais préliminaires sont aussi présentes.

Quelles que soient les conditions utilisées pour ces essais dans le réacteur rotatif, les impuretés présentes dans la poudre de départ (traces de fer et de calcium) se retrouvent dans la poudre produite dans les mêmes proportions par rapport au silicium atomique. Les spectrogrammes de dispersion d'énergie rayons X des échantillons C3FR (fig. 5.20) et G4FR (fig. 5.21) sont semblables à celui obtenu avec le silicium métallique utilisé comme réactif (fig. 5.1). Comme il y a addition de carbone sur le silicium durant la réaction, les traces de ces impuretés se retrouvent inévitablement diluées après la synthèse.

Les poudres sont récupérées principalement dans la barbotine recirculant dans le système de collection dans des proportions de 30 à 50% des poudres produites. Le reste des poudres se retrouve dans des proportions semblables sur les parois de la zone de trempe et sur le filtre (tableau 5.15). Toutefois, en considérant toute la matière récupérée dans le procédé (poudres et dépôts), au delà de 20% de la masse récupérée demeure dans le creuset à la fin de l'expérience affectant les valeurs de conversion. Dans certains cas, cette proportion dépasse 50% (tableau 5.15). Ceci provient de la géométrie non-optimisée du creuset central de même que de la proximité des parois froides de la zone de trempe qui favorisent l'accumulation du silicium fondu dans le creuset et la déposition du carbure de silicium sous celui-ci. Ces accumulations réduisent la conversion du silicium. En conséquence, une zone d'évaporation plus chaude aura un effet favorable sur la conversion en permettant une meilleure évaporation du silicium métallique introduit.

De 45 à 55% de l'énergie est perdue dans le chalumeau et son support (voir la figure 5.11), 22 à 26% de l'énergie est perdue à travers les parois du creuset de graphite, le reste de l'énergie étant transféré aux unités en aval de l'écoulement (tableau 5.17). En conséquence, les pertes thermiques dans la zone du chalumeau et du réacteur accroissent les difficultés d'évaporer le silicium et de le conserver à l'état vapeur jusqu'au niveau du point de contact avec le méthane dans la zone de trempe. Le taux théorique d'évaporation du silicium dans ce procédé est discuté à la section suivante.

TABLEAU 5.16 DIAMÈTRES MOYENS DES PARTICULES DÉCOULANT DES ANALYSES DE DIFFRACTION RX ET DES MESURES DE SURFACE SPÉCIFIQUE - RÉACTEUR ROTATIF, ALIMENTATION CONTINUE D'UNE POUDRE DE SILICIUM.

	diamètre moyen des particules (*nm*)							
	d'après l'équation de Scherrer (4.45), identification et position des pics rayons X (2θ)							d'après la surface spécifique
#exp	C 26,4°	Si 28,4°	Si 47,3°	α-SiC 33,7°	α,β-SiC 35,7°	α-SiC 38,1°	β-SiC 41,6°	(éq.4.49)
C5FR	nm	102	150	22	11	9	29	60
C2FR	nm	138	108	29	18	9	22	136
C6FR	6	>200	149	23	21	10	23	62
C3FR	6	122	114	20	20	10	21	51
C4FR	6	158	93	19	19	10	26	50
E1FR	7	> 200	> 200	22	21	8	24	69
E2FR	5	101	94	20	22	10	27	40
F1FR	5	>200	115	27	24	13	29	54
G1FR	6	>200	101	35	23	8	26	69
G2FR	5	84	107	19	19	10	24	46
G4FR	5	93	>200	23	21	10	24	61
G5FR	5	104	86	20	20	9	24	57
D1FR	4	90	140	17	13	9	14	30

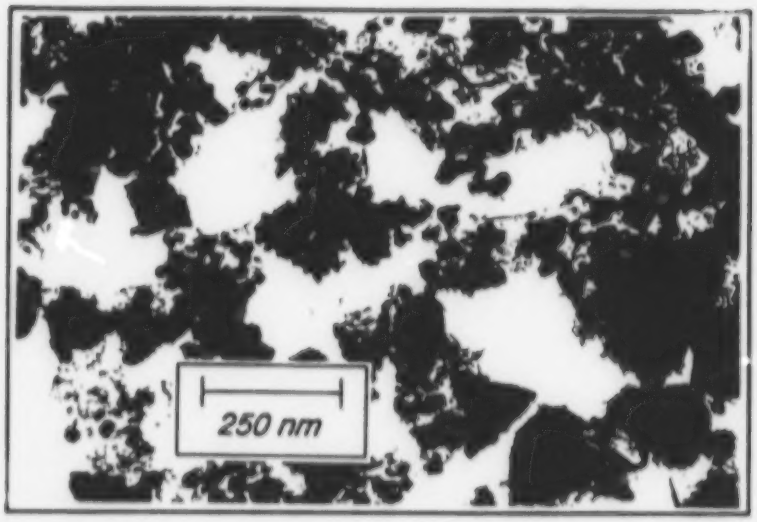

Figure 5.18 Micrographie de la poudre C3FR au microscope électronique à transmission.

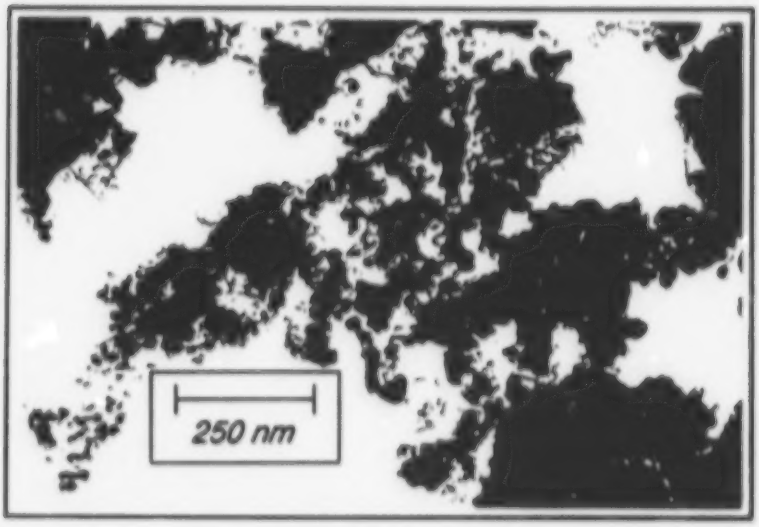

Figure 5.19 Micrographie de la poudre G4FR au microscope électronique à transmission.

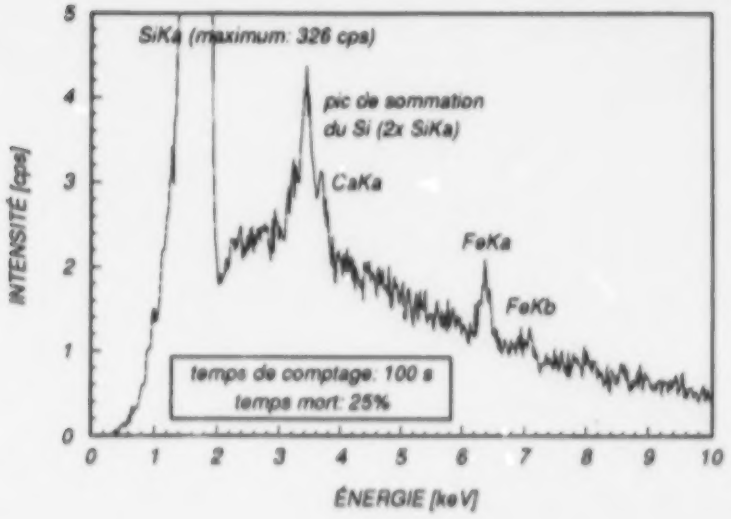

Figure 5.20 Spectrogramme de dispersion d'énergie rayons X sur l'échantillon C3FR.

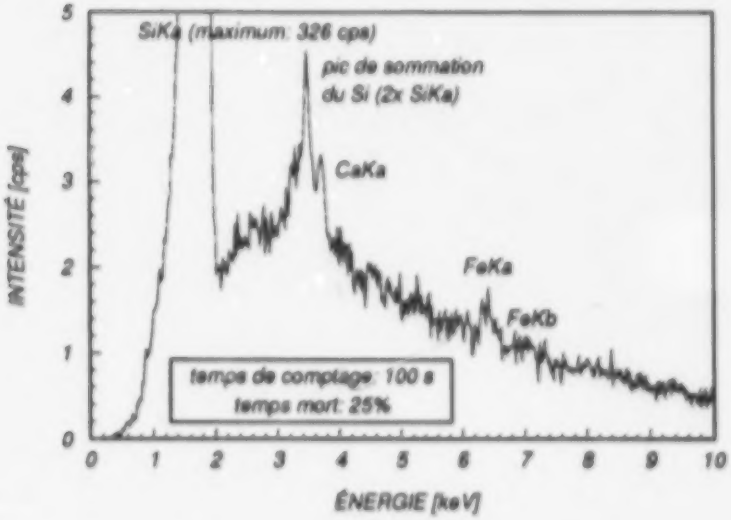

Figure 5.21 Spectrogramme de dispersion d'énergie rayons X sur l'échantillon G4FR.

TABLEAU 5.17 MESURES CALORIMÉTRIQUES SUR LE RÉACTEUR ROTATIF - ALIMENTATION CONTINUE D'UNE POUDRE DE SILICIUM.

	puissance du plasma	pertes thermiques (%)			
#exp	(kW)	chalumeau et support	réacteur	zone de trempe	zone de condens. et coll.
C5FR	24,0	49,0	23,5	17,4	10,1
C2FR	25,1	49,4	22,4	16,9	10,3
C6FR	25,1	55,3	26,4	10,3	8,0
C3FR	25,0	52,0	23,3	11,4	13,3
C4FR	24,2	51,2	24,6	12,0	12,2
E1FR	25,7	45,0	22,1	22,3	10,6
E2FR	25,4	49,8	22,5	10,3	9,4
F1FR	25,1	50,5	23,5	18,4	7,6
G1FR	24,6	50,9	23,1	14,3	11,7
G2FR	24,3	50,6	26,2	13,7	9,5
G4FR	25,2	53,6	24,7	10,5	11,2
G5FR	25,1	53,4	23,1	11,0	12,5
D1FR	25,0	48,0	26,9	20,8	4,3

5.3.5 Capacité maximale d'alimentation du réacteur

Le taux massique théorique maximum d'évaporation du silicium, $\dot{m}_{Si}$, en fonction de la puissance énergétique disponible, P_{kW}, est illustré à la figure 5.22. Ce calcul représente une situation idéale pour laquelle toute l'énergie disponible est transférée aux particules. L'équation générale représentant cette relation est:

$$P_{kW} = \frac{\dot{m}_{Si}}{M_{Si}} \left(\int_{298\,K}^{T_f} Cp_{Si(s)}\, dT + \lambda_f + \int_{T_f}^{T_v} Cp_{Si(l)}\, dT + \lambda_v \right) \qquad (5.20)$$

L'indice f réfère au point de fusion, e, au point d'ébullition, s, à l'état solide, et l, à l'état liquide. M_{Si} est le poids moléculaire du silicium. Utilisant les valeurs suivantes:

$$T_f = 1685\,K \tag{5.21}$$

$$T_e = 3504\,K \tag{5.22}$$

$$\lambda_f = 50,21\,kJ/mole \tag{5.23}$$

$$\lambda_e = 384,55\,kJ/mole \tag{5.24}$$

et les chaleurs spécifiques, Cp_i, prélevées des tables de JANAF, l'équation (5.20) se réduit à:

$$P_{kW} = 18,54\,\dot{m}_{Si} \tag{5.25}$$

avec P_{kW} exprimée en kW et $\dot{m}_{Si}$ en g/s.

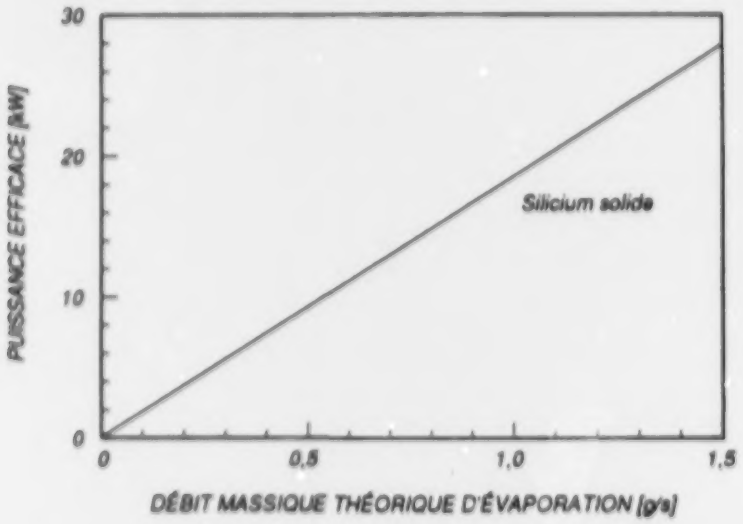

Figure 5.22 Taux théorique d'évaporation du silicium en fonction de la puissance énergétique disponible.

L'énergie disponible pour évaporer le silicium dépend de l'énergie produite par le générateur à plasma moins les pertes énergétiques à travers les parois froides du chalumeau et du réacteur. De plus, il faut retirer l'énergie nécessaire pour chauffer les gaz porteurs et les gaz plasmagènes à la température d'ébullition du silicium. Dans le procédé du réacteur rotatif, l'énergie disponible pour l'évaporation du silicium est donnée par:

$$P(\text{disponible}) = P(\text{générée}) - P(\text{pertes dans le chalumeau})$$

$$- P(\text{pertes à travers les parois du réacteur})$$

$$- \sum_{i=1}^{n} \int_{298\,K}^{T_p} \dot{n}_i Cp_i dT \tag{5.26}$$

où l'indice i réfère aux différents gaz introduits dans la zone d'évaporation et où $\dot{n}_i$ représente le débit molaire de chaque gaz calculé par la loi des gaz parfaits:

$$\dot{n}_i = \frac{Q_i P}{RT} \tag{5.27}$$

avec Q_i qui est le débit volumétrique du gaz, P et T, sont la pression et la température aux conditions normales, et R, la constante universelle des gaz parfaits.

Comme exemple, en utilisant les données énergétiques obtenues pour l'expérience C3FR du tableau 5.17, la puissance nette disponible pour évaporer le silicium à partir d'une puissance brute de 25 kW est:

$$P(\text{disponible}) = 25\,kW - (0,52)25\,kW - (0,23)25\,kW$$

$$-0,014\,mole/s\;Ar(66,6\,kJ/mole)$$

$$-0,008\,mole/s\;N_2(114,54\,kJ/mole)$$

$$= 4,40\,kW \tag{5.28}$$

D'après la figure 5.22, cette énergie disponible est suffisante pour évaporer dans des conditions idéales 0,24 g/s ou 14 g/min. Il faut pour cela que le temps de résidence soit suffisamment élevé pour que l'énergie disponible puisse atteindre la surface de ce solide à évaporer; tel est l'objectif du réacteur rotatif. Les travaux d'ESSOLTANI *et al.*, 1991, montrent que le flux thermique entre un plasma d'argon et des particules de fer est grandement réduit par le nuage de vapeur qui se dégage de la surface du solide. Ce phénomène se transpose pour des particules de silicium dans un plasma argon-azote puisque le silicium a un potentiel d'ionisation faible comparable à celui du fer, et le potentiel d'ionisation de l'azote est comparable à celui de l'argon (tableau 5.18).

5.3.6 Optimisation des performances du réacteur rotatif

Bien que les résultats obtenus sont très encourageants, quelques modifications de la conception du réacteur pourront être envisagées afin de réduire certains problèmes pratiques d'opération.

TABLEAU 5.18 POTENTIEL D'IONISATION DES ÉLÉMENTS CITÉS DANS LE TEXTE.

élément	potentiel d'ionisation (eV)
N	14,53
Ar	15,76
Si	8,15
Fe	7,87

Source: [CRC, 1982]

Par exemple, la présence du méthane alimenté sous le creuset, ainsi que celle de vapeurs du solvant organique utilisé pour capter les particules, et la proximité de la zone de trempe, favorisent la formation de dépôts sous le creuset. En cours d'expérience, il y a réduction de l'ouverture et danger de blocage. Un plasma de plus grande puissance pour une même longueur de réacteur pourra avoir un effet positif pour conserver une ouverture adéquate à cet endroit.

Une ouverture étroite au centre ou au bas du creuset favorisera le contact entre le plasma et les particules de silicium, se traduisant par une meilleure évaporation du silicium et une plus grande conversion de celui-ci. Par contre, une réduction du diamètre à la base du creuset induit des recirculations des gaz et des vapeurs en amont qui causent des problèmes de dépôts sur l'anode et la sonde qui sont des zones refroidies. L'optimisation de la géométrie du creuset interne requiert une modélisation mathématique des écoulements dans ce système, tenant compte du débit de tous les gaz, de l'action tangentiel des gaz plasmagènes et de la rotation du réacteur, afin d'en établir la géométrie de même que l'angle et le positionnement de la sonde. L'objectif est d'éliminer les recirculations dans le réacteur.

Une sonde de plus grand diamètre pourrait être profitable pour réduire les turbulences causées par l'expansion du gaz porteur. Cependant ceci ne se verra qu'à une échelle plus importante du procédé.

Décentrer la position du plasma tel qu'illustré à la figure 5.23a, pourrait influencer la formation des dépôts sur la paroi de la partie supérieure du creuset en évaporant toute matière apparaissant à l'intérieur d'un rayon couvert par le jet de plasma. De plus, ceci laisse plus d'aisance pour la position et l'angle d'inclinaison de la sonde. Encore ici, l'effet de cette alternative pourrait faire l'objet d'une étude par modélisation mathématique.

Par ailleurs, une inclinaison du chalumeau est envisageable pour transférer par convection forcée l'énergie du plasma à la surface du dépôt de silicium à l'intérieur du creuset (fig. 5.23b). Dans ce dernier cas, une poudre de silicium de granulométrie comparable à celle d'une poudre de projection pourrait être utilisée pour forcer une déposition sur la paroi interne du réacteur, ce qui réduirait considérablement la déposition indésirable des particules sur l'anode et la sonde lorsque celle-ci est trop fine.

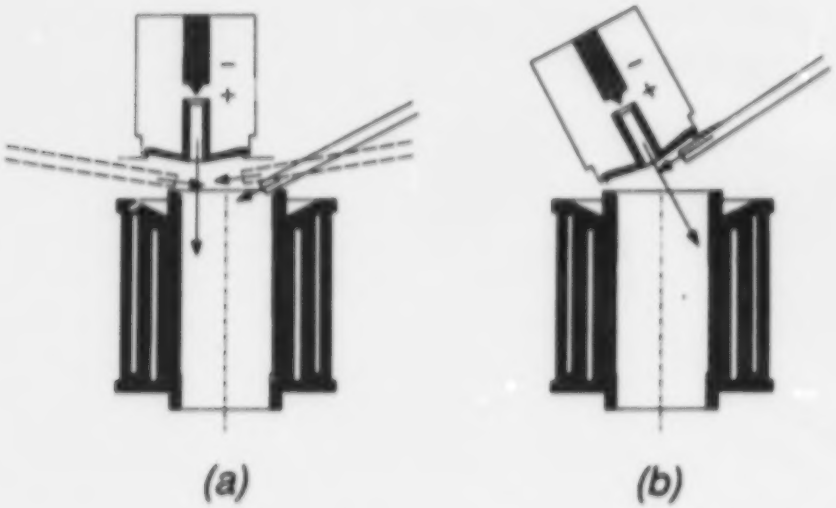

Figure 5.23 Positionnements proposés du chalumeau à plasma à l'entrée du réacteur rotatif.

Pour réduire les pertes thermiques dans le support du chalumeau dues aux pertes radiatives provenant du creuset, le support doit bénéficier d'une meilleure isolation thermique. Par ailleurs, pour réduire davantages les pertes thermiques radiales à travers le réacteur, un système multiple de creusets concentriques devra être ajouté au triple creuset actuel pour faire passer le diamètre du réacteur de 89 *mm* à un diamètre encore plus grand.

CONCLUSION

L'étude des équilibres thermodynamiques montre que le carbure de silicium est un composé condensé stable à hautes températures jusqu'à son point de dissociation vers 2800 *K*. Au delà de 1700 *K* qui correspond à la température de fusion du silicium, le carbure de silicium forme le composé de silicium dominant, qu'on soit en présence d'azote ou d'oxygène, en autant que le carbone soit présent au moins en quantité stœchiométrique. En présence d'azote, le nitrure de silicium est favorisé à des températures inférieures à 1700 *K*. En présence d'oxygène, c'est la silice qui est favorisée en deçà de 1700 *K*. En présence d'oxygène et d'azote, l'oxynitrure de silicium est plus stable que la silice entre 1500 et 1700 *K*.

Les résultats des calculs de concentrations à l'équilibre montre également que la présence de chlore altère beaucoup la formation de SiC à cause de la grande stabilité des chlorosilanes. Diluer le système dans de l'hydrogène contribue à réduire les chlorosilanes et à libérer le silicium pour qu'il puisse se combiner avec le carbone. Un excès d'hydrogène ne réussit toutefois pas à fixer tout le chlore qui demeure lié au silicium.

L'hydrogène n'a aucun effet positif pour réduire la silice en présence de carbone. Il favorise plutôt la formation des hydrocarbures gazeux. Même en présence d'hydrogène, la réduction de la silice est assurée par le carbone grâce à la grande stabilité du monoxyde de carbone qui se forme.

Le carbone libre apparaît dès que le méthane commence à se dégrader thermiquement (entre 500 et 1000 *K*). La présence du carbone libre persiste jusqu'à 2900 *K*, dans une zone où les hydrocarbures gazeux ne sont pas stables par rapport au carbone condensé. Le méthane, lorsque présent en excès dans le système réactionnel risque de devenir une source importante de carbone libre qui contaminera les poudres résultantes par co-condensation avec le carbure de silicium.

Parmi les précurseurs proposés, le silicium métallique offre la meilleure alternative puisqu'il ne contient ni oxygène ni chlore qui peuvent produire des sous-produits indésirables ou nuire à la conversion du précurseur. De plus, le carbure de silicium montre une meilleure stabilité à toutes températures par rapport au silicium métallique pour un rapport atomique C/Si supérieur ou égal à l'unité.

L'étude de la cinétique de la carburation d'une vapeur de silicium par le méthane montre que le silicium gazeux se condense rapidement en un aérosol de silicium liquide à des températures de 2400 à 2600 *K* malgré la présence de méthane. La réaction de carburation ne débute qu'après cette étape, durant la pyrolyse des hydrocarbures. Ultimement, l'équilibre thermodynamique est atteint en moins de 0,2 *s* à 2400 *K* pour un mélange stœchiométrique de silicium et de méthane.

Une augmentation de température accélère la décomposition des hydrocarbures en carbone solide et la formation de ce dernier compétitionne avec les réactions de carburation du silicum, ce qui ralentit l'apparition du SiC. On peut observer, dans certains cas, l'établissement d'un pseudo-état d'équilibre au moment où le carbone libre se trouve à son maximum de concentration massique après avoir réduit considérablement la concentration des hydrocarbures gazeux actifs dans le mécanisme de carburation du silicium.

Un mélange initial plus riche en méthane réduit aussi le temps de réaction. L'excès de méthane forme du carbone libre entre 2400 et 2600 K qui persiste à l'équilibre. La présence d'hydrogène comme gaz de dilution peut aider à réduire la surdécomposition des hydrocarbures à ces températures. L'étude des équilibres thermodynamiques montre que la plage de stabilité du carbone libre par rapport aux hydrocarbures gazeux se situe entre 1200 et 2400 K. L'hydrogène a peu de chances d'empêcher la nucléation du carbone libre lors du refroidissement du système dans un milieu riche en particules ultrafines encore en suspension.

Dans les mélanges de rapport atomique C/Si supérieur ou égal à l'unité, la présence de silicium libre dans le produit final est un signe d'une réaction incomplète car le carbure de silicium atteint sa concentration maximum dès que le silicium condensé ait disparu. En somme, la carburation du silicium vapeur ou d'un aérosol de silicium condensé est thermodynamiquement et cinétiquement favorisée en deçà d'une seconde, à des températures supérieures à 2400 K, et la réaction est passablement avancée après 1 ms.

Dans toutes les situations considérées dans la modélisation cinétique, le carbone solide est un produit solide stable qui se co-condense avec le SiC. Selon le moment où la réaction sera trempée, ce dernier pourra contaminer considérablement la poudre de SiC.

L'étude expérimentale démontre en général que le carbure de silicium formé à partir d'une poudre de silicium métallique et de méthane est composé à plus de 50% de β-SiC(3C). L'autre partie est constituée de la modification α-SiC(2H). Ces poudres ont une nature submicronique, révélée par les mesures de surface spécifique et confirmée par l'examen au microscope électronique à transmission. Les conditions d'opération et la configuration du réacteur influencent surtout la conversion, la cristallinité et la pureté des poudres.

Les poudres de carbure de silicium qui sont produites en évaporant en vol une poudre de silicium dans un jet de plasma confiné dans une chambre refroidie à l'eau sont grandement contaminées par du carbone pyrolytique et du silicium libre. Cette approche de réacteur mène surtout à la fusion des poudres mais à peu de vaporisation.

La série d'expériences réalisée en évaporant un cylindre composite de silicium a donné une bonne indication de l'influence des paramètres courants pour cette synthèse chimique. La teneur résiduelle de silicium libre dans les poudres est inversement proportionnelle au débit de méthane

introduit dans la zone de trempe. La quantité de silicium lié en SiC dans les poudres est plus élevée pour une pression du système de 101 *kPa* par rapport à 51 *kPa*. Toutefois, une réduction de la teneur en silicium libre dans les poudres induit une plus grande teneur en carbone libre car pour se faire, des rapports sur-stœchiométriques CH_4/Si sont nécessaires. Par ailleurs, une puissance du plasma de 25 *kW* favorise mieux la croissance des particules avec des cristallites de plus grande taille et mieux formées que celles formées à une puissance de 15 *kW*. Aussi, la forme cristalline cubique du carbure de silicium (β-SiC(3C)) est favorisée à haute puissance. Ces résultats montrent qu'un excès de méthane, une forte puissance du plasma et une pression d'opération au moins équivalente à la pression atmosphérique constituent des conditions favorisant la formation du carbure de silicium ainsi que la forme β-SiC des poudres.

Le carbure de silicium produit par plasma dans le réacteur rotatif contient une quantité importante du type α-SiC(2H) dans des proportions de 40 à 50% du SiC total. L'autre partie de la phase du carbure de silicium est la forme β-SiC(3C). L'utilisation de l'azote parmi les gaz plasmagènes ne produit pas de nitrure de silicium. Les impuretés métalliques présentes sous forme de traces dans la poudre de départ se retrouvent dans les produits dans les mêmes proportions par rapport au silicium atomique. Il y a donc dilution de ces impuretés par carburation du silicium.

Le choix d'un réacteur en graphite ayant une réduction du diamètre interne du creuset améliore le contact entre les particules et le jet de plasma. Une ouverture trop grande mène à l'augmentation de la teneur en silicium libre dans les produits par passage direct des particules non-évaporées. Dans ce cas, plusieurs particules ont un trop faible temps de résidence dans la zone d'évaporation n'ayant pas eu la possibilité d'entrer en contact avec la paroi chaude pour y adhérer. Par ailleurs, il faut réduire au minimum le débit des gaz plasmagènes pour accroître le temps de résidence des particules dans le réacteur. Tout ceci vise l'optimisation du contact plasma-particules qui induit une vaporisation plus importante du silicium et une carburation du précurseur plus facile.

La carburation du silicium par le liquide organique servant à la collection des poudres est importante dans ce montage. L'utilisation du méthane contribue à accroître la conversion du silicium mais participe aussi à la formation du carbone libre.

Dans le procédé du four rotatif, des conversions supérieures à 50% ont été obtenues mais ne dépassent pas 66%. Ces résultats sont dus à une température insuffisante dans la zone d'évaporation du silicium qui se traduit par une déposition du silicium sur la paroi interne du creuset. Cependant, la quantité de silicium lié en SiC dans les poudres produites dans ce procédé peut dépasser 95%. La géométrie du réacteur joue un rôle important à ce niveau.

Une étape d'optimisation de la géométrie du creuset du four rotatif à paroi chaude et de la position du jet de plasma avec une attention particulière aux profils d'écoulement des gaz et des particules constitue une prochaine étape de développement du procédé en question.

LISTE DES SYMBOLES

Lettres minuscules

a_i	Activité de l'espèce i.
$a_{p,k}$	Quantité molaire de l'atome p dans l'espèce k (*mole*).
b	Largeur angulaire mesurée à la mi-hauteur d'un pic de diffraction rayons X (*radian*).
b_p	Quantité molaire totale de l'atome p dans le système (*mole*).
c_i	Fraction volumique de l'espèce i (m^3/m^3 de mélange).
d	Distance interplanaire dans un cristal (nm).
d_i, d_p	Diamètre d'une particule (nm ou m).
$\overline{d}_c$	Diamètre moyen des cristallites (nm).
$\overline{d}_p$	Diamètre moyen des particules (nm ou m).
f_i	Fugacité partielle de l'espèce gazeuse i (kPa).
f_i°	Fugacité de l'espèce gazeuse i dans son état de référence (kPa). $f_i^\circ = 101,3\ kPa$ pour un gaz idéal.
g	Accélération gravitationnelle ($9,81\ m/s^2$).
h	Constante de Planck ($6,63 \times 10^{-34}\ J\ s$).
k_j	Vitesse spécifique de la réaction j, (s^{-1}) pour une réaction élémentaire unimoléculaire, ($m^3/kmole\ s$ ou $L/mole\ s$) pour une réaction élémentaire bimoléculaire.
k_B	Constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23}\ J/K$).
k_{th}	Conductivité thermique ($W/m\ K$).
m	Facteur de puissance de la température dans l'équation modifiée d'Arrhénius (3.8).
m_i	Masse de la particule, de l'espèce, ou de la matière i (kg).
$\dot{m}_{Si}$	Débit massique (g/min) ou taux massique d'évaporation du silicium (g/s).
n	Ordre de diffraction.
$\dot{n}_i$	Débit molaire de l'espèce i ($mole/s$).
p_i	Pression partielle de l'espèce i (kPa).
r	Position radiale (m).
r°	Position radiale à la surface d'un liquide en rotation (m).
r_0°	Position radiale à la surface d'un liquide en rotation à $z = 0$ (m).

r_j Vitesse de la réaction j (*mole/L s*).

t Temps (*s*).

u_θ Vitesse selon l'axe θ (*m/s*).

y_i Fraction molaire de l'espèce i dans la phase gazeuse (*mole/mole* de mélange).

w_i Teneur massique relative de l'espèce i par rapport à un mélange partiel (*kg/kg* de mélange).

z Position axiale (*m*).

z_0 Position axiale au point minimum d'une parabole (*m*).

Lettres majuscules

A_j Facteur préexponentiel utilisé dans les équations cinétiques (3.7), (3.8) et (3.52).

B Largeur angulaire à la mi-hauteur d'un pic de diffraction rayons X utilisée dans l'équation de Scherrer (4.45) (*radian*).

C_i Concentration molaire de l'espèce i (*mole/L*).

C^* Concentration molaire d'un complexe activé (*mole/L*).

Cp_i Chaleur spécifique de l'espèce i (*J/mole K*).

E_a Énergie d'activation d'une réaction (*J/mole*).

G_i° Énergie libre de Gibbs de l'espèce gazeuse i dans son état de référence (*J/mole*).

G_s° Énergie libre de Gibbs de l'espèce condensée s dans son état de référence (*J/mole*).

G_{mel} Énergie libre de Gibbs du mélange réactionnel (*J/mole*).

H_k Hauteur du pic de diffraction k (*cps*).

I_k Intensité intégrée d'un pic de diffraction k (*cps deg*).

I_{max} Intensité intégrée du pic de diffraction le plus important du spectre (*cps deg*).

K_a Constante d'équilibre d'activités (équation 3.30).

K_C Constante d'équilibre de concentrations (équation 3.9).

K_j Constante d'équilibre de la réaction j.

K_k Constante dépendante des conditions physiques de l'environement d'analyse en diffraction rayons X.

K_n Nombre de Knudsen (équation 3.65)

L Hauteur mouillée de la paroi d'un cylindre par un liquide en rotation (*m*).

M_{Si} Poids moléculaire du silicium (28,09 *g/mole*).

N Nombre d'Avogadro ($6,02 \times 10^{23}$ *mole*$^{-1}$).

N_k Quantité molaire de l'espèce k (*mole*).

N_t Quantité molaire totale dans la phase gazeuse (*mole*).

P Pression du système (kPa).

P_{ref} Pression de référence ($101,3\ kPa$).

P_{sw} Puissance énergétique (kW).

P_σ Facteur stérique (équation 3.21).

Q_i Débit volumétrique du gaz i (L/min, L/s ou m^3/s).

R Constante des gaz parfaits ($8,314\ J/mole\ K$ ou $L\ kPa/mole\ K$).

R_c Rayon d'un cylindre (m).

S_{sp} Surface spécifique de la poudre (m^2/g ou m^2/kg).

T Température (K).

V Volume du système (m^3 ou L).

V_L Volume d'une phase liquide (m^3).

W_k Fraction massique de la phase k dans un mélange entier ou partiel (kg/kg de mélange).

Z Nombre atomique d'un atome.

Z_c Taux de collision par unité de volume entre deux particules ($m^{-3}s^{-1}$).

<u>Lettres grecques minuscules</u>

α Coefficient de transfert de Brönsted (équation 3.52).

β Largeur angulaire mesurée à la mi-hauteur d'un pic de diffraction rayons X d'une poudre de référence dont les cristallites ont une taille supérieure à quelques micromètres (*radian*).

γ Facteur de puissance pour les relations semi-empiriques (3.45) et (3.46).

$\delta_{i,j}$ Coefficient stœchiométrique de l'espèce i dans la réaction j si c'est un réactif gazeux. $\delta_{i,j} = 0$ si i est un produit, une espèce condensée ou si elle n'apparaît pas dans la réaction j.

ε Coefficient de transmission (équation 3.26).

η Viscosité d'un fluide ($kg/m\ s$).

λ Longueur d'onde (nm).

λ_v Chaleur d'évaporation ($kJ/mole$).

λ_f Chaleur de fusion ($kJ/mole$).

λ_m Libre parcours moyen des molécules dans un gaz (m).

μ Masse réduite (équation 3.15).

μ_i Coefficient d'absorption linéaire de l'espèce *i* (m^{-1}).

μ_{mel} Coefficient d'absorption linéaire d'un mélange (m^{-1}).

ν Fréquence universelle de vibration (équation 3.28) (s^{-1}).

$\nu_{i,j}$ Coefficient stœchiométrique de l'espèce *i* dans la réaction *j*: positif si *i* est un produit, négatif s'il est un réactif, nul s'il n'apparaît pas dans la réaction *j*.

π Constante universelle (3,1416...).

ρ, ρ_i Densité de l'espèce pure *i* (kg/m^3).

ρ_{mel} Densité d'un mélange (kg/m^3).

ϕ_i Coefficient d'activité de l'espèce *i* (équation 3.32).

Ψ Paramètre du facteur de puissance pour les relations semi-empiriques d'estimation des vitesses spécifiques de réaction (équation 3.48).

σ Surface moyenne projetée des particules (m^2).

σ^* Surface de projection réactive des particules (m^2).

θ Angle entre le faisceau incident et la surface du plan irradié (*degré*).

θ_B Angle de Bragg auquel survient une diffraction (*degré*).

ξ Paramètre du facteur de puissance pour les relations semi-empiriques d'estimation des vitesses spécifiques de réaction (équation 3.48).

ω Vitesse angulaire (*radian/s*).

ω_i Fraction massique de l'espèce *i* dans la poudre (*kg/kg* de mélange).

Lettres grecques majuscules

$\Delta G_{f,i}$ Énergie libre de formation de Gibbs de l'espèce *i* (*J/mole*).

ΔG_j Changement d'énergie libre de Gibbs dans la réaction *j* (*J/mole*).

ΔG^* Changement d'énergie libre de Gibbs pour former un complexe activé (*J/mole*).

ΔH^* Enthalpie de formation d'un complexe activé à partir des réactifs (*J/mole*).

ΔS^* Entropie de formation d'un complexe activé à partir des réactifs (*J/mole K*).

Γ Fraction massique du silicium lié dans le SiC (0,70 *g* Si/*g* SiC).

BIBLIOGRAPHIE

ADDAMIANO, A. (1973) *Speculations on the Origins of the Polytypism of SiC*, in Silicon Carbide, University of South Carolina, edited by R.C. Marshall, J.W. Faust Jr. and C.E. Ryan, Press Columbia.

AKASHI, K. (1985) *Progress in Thermal Plasma Deposition of Alloys and Ceramics Fine Particles*, Pure and Applied Chemistry, vol. 57, n° 9, p. 1197-1206.

AL-ALAMI, M.Z. and KIEFER, J.H. (1983) *Shock-Tube Study of Propane Pyrolysis, Rate of Initial Dissociation from 1400 to 2300 K*, Journal of Physical Chemistry, vol. 87, n° 3, p. 499-506.

ANDO, Y., OHKOHCHI, M. and UYEDA, R. (November 1980) *Preparation of Ultrafine Powder of SiC by a Modified Gas-Evaporation Method*, Japanese Journal of Applied Physics, vol. 19, n° 11, p. L693-L694.

ASABA, T. and FUJII, N. (1971) *Shock-Tube Study of High-Temperature Pyrolysis of Benzene*, Thirteenth Symposium (International) on Combustion / The Combustion Institute, Pittsburgh, Pennsylvania, p. 155-164.

ATKINS, P.W. (1982) *Physical Chemistry*, San Francisco, California, Second edition, Freeman and Co., 1095 p.

AULT, N.N. and CROWE, J.T. (May 1990) *Silicon Carbide*, in *Annual Minerals Review*, Ceramic Bulletin, vol. 69, n° 5, p. 843-890.

BALZHISER, R.E., SAMUELS, M.R. and ELIASSEN, J.D. (1972) *Chemical Engineering Thermodynamics, The Study of Energy, Entropy and Equilibrium*, Englewood Cliffs, New Jersey, Prentice-Hall, 696 p.

BAULCH, D.L., DRYSDALE, D.D., HORNE, D.G. and LLOYD, A.C. (1972) *Evaluated Data for High Temperature Reactions*, vol. 1: Homogeneous Gas Phase Reactions of the H_2-O_2 System, London, Butterworths, 433 p.

BAULCH, D.L., DRYSDALE, D.D., DUXBURY, J. and GRANT, S.J. (1976) *Evaluated Data for High Temperature Reactions*, vol. 3: Homogeneous Gas Phase Reactions of the O_2-O_3 System, the CO-O_2-H_2 System and of Sulphur-Containing Species., London, Butterworths, 393 p.

BECKMANN, G.E.J. (January 1963) *The Growth of Silicon Carbide from Molten Silicon*, Journal of the Electrochemical Society, vol. 110, n° 1, p. 84-86.

BENMASSAOUD, A.A. (mars 1987) *Préparation de poudres ultrafines utilisant la technique des plasmas à induction*, mémoire de maîtrise ès sciences appliquées, spécialité génie chimique, Université de Sherbrooke, Sherbrooke, Québec, Canada, 112 p.

BENSON, S.W. (1976) *Thermochemical Kinetics, Methods for the Estimation of Thermochemical Data and Rate Parameters*, New York, 2nd edition, John Wiley and Sons, 320 p.

BIRD, R.B., STEWART, W.E. and LIGHTFOOT, E.N. (1960) *Transport Phenomena*, New York, John Wiley and Sons, p. 71-122.

BOUDART, M. (1968) *Kinetics of Chemical Processes*, Englewood Cliffs, New Jersey, Prentice-Hall, 246 p.

BRANCH, M.C., KEE, R.J. and MILLER, J.A. (1982) *A Theoretical Investigation of Mixing Effects in the Selective Reduction of Nitric Oxide by Ammonia*, Combustion, Science and Technology, vol. 29, p. 147-165.

CANTELOUP, J. and MOCELLIN, A. (1975) *Synthesis of Ultrafine Nitrides and Oxynitrides in an R.F. Plasma*, Special Ceramics, vol. 6, P. Popper editor, British Ceramic Research Association, Stoke-on-Trent, p. 209-222.

CARTWRIGHT, B.S. and POPPER, P. (1970) *The Deposition of Pyrolytic Silicon Carbide from Methyltrichlorosilane*, Science of Ceramics, vol. 5, p. 473-499.

CHANG, W.D., KARRA, S.B. and SENKAN, S.M. (1986) *A Detailed Mechanism for the High Temperature Oxidation of C_2HCl_3*, Combustion, Science and Technology, vol. 49, p. 107-121.

CHANG, Y. and PFENDER, E. (1987) *Thermochemistry of Thermal Plasma Chemical Reactions. Part I. General Rules for the Prediction of Products*, Plasma Chemical and Plasma Chemistry, vol. 7, n° 3, p. 275-297.

CHASE M.W., DAVIES, C.A., DOWNEY, J.R.Jr, FRURIP, D.J., MacDONALD, R.A. and SYVERUD, A.N. (1985) *JANAF Thermochemical Tables*, Journal of Physical and Chemical Reference Data, vol. 14, Suppl. 1., 1856 p.

CHAYAHARA, A., MASUDA, A., IMURA, T. and OSAKA, Y. (July 1986) *Formation of Polycrystalline SiC in ECR Plasma*, Journal of Applied Physics, vol. 25, n° 7, p. L564-L566.

CHERMANT, J.L. et OSTERSTOCK F. (1980) *Préparation et façonnage de matériaux SiC, Si_3N_4, SiAlON et Silcomps*, Revue internationale des hautes températures et réfractaires, vol. 17, p. 295-315.

CHILTZ, G., GOLDFINGER, P., HUYBRECHTS, G., MARTENS, G. and VEREBE, G. (1963) *Atomic Chlorination of Simple Hydrocarbon Derivative in the Gas Phase*, Chemical Review, vol. 63, p. 355-372.

CHOUDHURY, T.K. and LIN, M.C. (1989) *Pyrolysis of Methyl Nitrite and 1,3,5-Trioxane Mixtures in Shock Waves: Kinetic Modeling of the $H+CH_2O$ Reaction Rate*, Combustion, Science and Technology, vol. 64, p. 19-28 .

CHOI, H., PARENT, L., DALLAIRE, S., COLE, K. and NOEL, D. (1988) *Production of SiC in a Thermal Plasma*, Production and Proceeding of Fine Particles/The Metallurgical Society of CIM, vol. 7, Plumpton editor, Pergamon Press, p. 581-587.

COLTRIN, M.E., KEE, R.J. and MILLER, J.A. (June 1986) *A Mathematical Model of Silicon Chemical Vapor Deposition, Further Refinements and the Effects Of Thermal Diffusion*, Journal of Electrochemical Society, vol. 133, n° 6, p. 1206-1213.

CRC Handbook of Chemistry and Physics (1982), 63rd edition, CRC Press.

CULLITY, B.D. (1978) *Elements of X-Ray Diffraction*, Massachusetts, 2nd edition, Addison-Wesley Publishing Co, 555 p.

DePOUS-BATELLE, O. (1978) *Produzione di carburo di silicio-β polvere ultrafine per sintesi di plasma*, Ceramic Informazione, vol. 13, n° 143, p. 283-292.

DRAKE, M.C. and BLINT, R.J. (1989) *Thermal NO_x in Stretched Laminar Opposed-Flow Diffusion Flames with $CO/H_2/N_2$ Fuel*, Combustion and Flames, vol. 76, p. 151-167.

DUFF, R.E. and BAUER, S.H. (1962) *Equilibrium Composition of the C/H System at Elevated Temperatures*, Journal of Chemical Physics, vol. 36, n° 7, p. 1754-1767.

EKELUND, M., FORSLUND, B., ERIKSSON, G. and JOHANSSON, T. (1988) *Si-C-O-N High-Pressure Equilibria and ΔG_f° for Si_2ON_2*, Journal of the American Ceramic Society, vol. 71, n° 11, p. 956-960.

ENDO, M., SANO, T., URASATO, N. and SHIRAISHI, M. (1987) *Preparation of Ultrafine SiC Powders by Pyrolysis of Tetramethyl-disilane*, Yogyo-Kyokai-Shi (Industrial Ceramics Journal (Japan)), vol. 95, n° 1, p. 104-110.

ESSOLTANI, A., PROULX, P., BOULOS, M.I. and GLEIZE, A. (1991) *The Importance of Radiation in the Heat Transfer to a Single Particle in a Thermal Plasma*, Heat and Mass Transfer in Plasma Processing, 1991 ASME National Heat Transfer Conference, Minneapolis, July 28-31, 1991.

FANTONI, R., BORSELLA, E., PICCIRILLO, S., CECCATO, R. and ENZO, S. (January, 1990) *Laser Synthesis and Crystallographic Characterization of Ultrafine SiC Powders*, Journal of Material Research, vol. 5, n° 1, p. 143-150.

FRANKLIN, J.L. (1962) *Prediction of the Rates of Chemical Reactions Involving Free Radicals*, British Chemical Engineering, vol. 7, n° 5, p. 340-345.

FRENKLACH, M. and BORNSIDE, D.E. (1984) *Shock-Initiated Ignition in Methane-Propane Mixtures*, Combustion and Flames, vol. 56, p. 1-27.

GAZZARA, C.P. and MESSIER, D.R. (1977) *Determination of Phase Content of Si_3N_4 by X-Ray Diffraction Analysis*, Ceramic Bulletin, vol. 56, n° 9, p. 777-780.

GEAR, C.W. (March 1971a) *The Automatic Integration of Ordinary Differential Equations*, Communication of the ACM, vol. 14, n° 3, p. 176-179.

GEAR, C.W. (March 1971b) *DIFSUB for Solution of Ordinary Differential Equations*, Communication of the ACM, vol. 14, n° 3, p. 185-190.

GOEHNER, R.P. and NICHOLS, M.C. (1986) *X-Ray Powder Diffraction*, Metals Handbook, 9th edition, vol. 10: Material Characterization, American Society for Metal., p. 333-343.

GOLDEN, D.M. (1973) *Estimation of Rate Constants of Elementary Processes - A Review of the State of the Art*, Fourteenth Symposium (International) on Combustion / The Combustion Institute, Pittsburgh, Pennsylvania, p. 121-131.

GOLDFARB, V.M. and GOLDFARB, H.V. (July 1985) *Formation of SiC Coating by a Thermal R.F. Plasma*, Seventh International Symposium on Plasma Chemistry, Eindhoven, Netherlands, Paper n° P-7-2, p. 685-691.

HANNAM, A.L. and SHAFFER, P.T.B. (June 1969) *Revised X-Ray Diffraction Line Intensities for Silicon Carbide Polytypes*, Journal of Applied Crystallography, vol. 2, p. 45-48.

HENDRY, A. (1977) *Thermodynamics of Silicon Nitride and Oxynitride*, Nitrogen Ceramics, F.L. Riley editor, Noordhoff, Leyden, The Netherlands, p. 183-185.

HARRIS, L.A., KENNEDY, C.R., WEI, G.C.-T. and JEFFERS, F.P. (June 1984) *Microscopy of SiC Powders Synthesized by Reacting Colloidal Silica and Pitch*, Journal of the American Ceramic Society, vol. 67, n° 6, p. C-121 to C-124.

HATAKEYAMA, F. and KANZAKI, S. (1990) *Synthesis of Monodispersed Spherical β-Silicon Carbide Powder by a Sol-Gel Process*, Journal of American Ceramic Society, vol. 7, p. 2107-2110.

HIGASHIHARA, T. GARDINER, W.C. Jr., and HWANG, S.M. (1987) *Shock Tube and Modeling of Methylamine Thermal Decomposition*, Journal of Physical Chemistry, vol. 91, p. 100-1905.

HOLLABAUGH, C.M., HULL, D.E., NEWKIRK, L.R. and PETROVIC, J.J (1983) *R.F.-Plasma System for the Production of Ultrafine, Ultrapure Silicon Carbide Powder*, Journal of Materials Science, vol. 18, p. 3190-3194.

INOUE, Y., NARIKI, Y. and TANAKA, K. (1989) *Mechanism of Production of Ultrafine Silicon Carbide Powder by Arc Plasma Irradiation of Silicon Bulk in Methane-Based Atmospheres*, Journal of Materials Science, vol. 24, p. 3819-3823.

INUKAI, T. (November 1980) *Preparation of Ultrafine SiC Powders by Plasma Gas Phase Reaction*, Journal of Japan Society, Powder and Powder Metall., vol. 27, n° 8, p. 249-251.

ISEKI, T. and HASE, T (1985) *Fabrication and Properties of Silicon Carbide Ceramics*, Section 3.4 in Fine Ceramics, edited by Shiroka SAITO, Elsevier, New York, p. 188-197.

JANAF Thermochemical Tables (1971), U.S. Department of Commerce, National Bureau of Standards, 2nd edition, NSRD-NBS 37.

JANAF Thermochemical Tables, 1974 Supplement (1974), Journal of Physical and Chemical Reference Data, vol. 3, n° 2, p. 311-480.

JANAF Thermochemical Tables, 1975 Supplement (1975), Journal of Physical and Chemical Reference Data, vol. 4, n° 1, p. 1-175.

JANAF Thermochemical Tables, 1978 Supplement (1978), Journal of Physical and Chemical Reference Data, vol. 7, n° 3, p. 793-940.

JANAF Thermochemical Tables, 1982 Supplement (1982), Journal of Physical and Chemical Reference Data, vol. 11, n° 3, p. 695-940.

JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) (1972) *Powder Diffraction Files*, 1601 Park Lane, Swarthmore, Pa 19081.

KANEDA, S., SAKAMOTO, Y., NISHI, C., KANAYA, M. and HANNAI, S.-I. (September 1986) *The Growth of Single Crystal of 3C-SiC on the Si Substrate by the MBE Method Using Multi Electron Beam Heating*, Japanese Journal of Applied Physics, vol. 25, n° 9, p. 1307-1311.

KATO, A., OKABE, Y. and HOJO, J. (January 1980) *Application of Plasma Jet for the Preparation of Ultrafine Silicon Carbide Powders by Vapor Phase Reaction*, Journal of Japan Society, Powder and Powder Metall., vol. 27, n° 1, p. 32-34.

KIEFER, J.H., KAPSALIS, S.A., AL-ALAMI, M.Z. and BUDACH, K.A. (1983) *The Very High Temperature Pyrolysis of Ethylene and the Subsequent Reactions of Product Acetylene*, Combustion and Flames, vol. 51, p. 79-93.

KIJIMA, K., NOGUCHI, H. and KONISHI, M. (1987) *Ultrafine SiC Powders Prepared by Plasma CVD*, Eighth International Symposium on Plasma Chemistry, Tokyo, Japan, vol. 4, paper n° P-169, p. 2121-2126.

KLUG, H.P. and ALEXANDER, L.E. (1974) *X-Ray Diffraction Procedures For Polycrystalline and Amorphous Materials*, New York, 2nd edition, John Wiley and Sons, 966 p.

KNIPPENBERG, W.F. (1963) *Growth Phenomena in Silicon Carbide*. Philips Research Reports, vol. 18, n° 3, p. 161-274.

KOIKE, T. and MORINAGA, K. (1981) *Shock Tube Studies of the Acetylene and Ethylene Pyrolysis by UV Absorption*. Bulletin of the Chemical Society of Japan, vol. 54, n° 2, p. 530-534.

KONDO, J. and SAIKI, G. (1986) *Synthesis and Sintering of B-Doped SiC Powders by Plasma Arc Method*, Poster n° 16-BP-86. American Ceramic Society Annual Meeting in Chicago, Illinois, April 27th to May 1st.

KONG, P., HUANG, T.T. and PFENDER, E. (August 1986) *Synthesis of Ultrafine Silicon Carbide Powder in Thermal Arc Plasmas*. IEEE Transactions on Plasma Science, vol. PS-14, n° 4, p. 357-369.

KOSOLAPOVA, T.Y. (1971) *Carbides, Properties, Production, and Applications*, Plenum Press, New York-London, p. 257-263.

KOTAKE, S. and GLASS, I.I. (1981) *Flows with Nucleation and Condensation*. Progress in Aerospace Science, vol. 10, p. 129-196.

KUHN, W.E. (April 1963) *The Formation of Silicon Carbide in the Electric Arc*. Journal of Electrochemical Society, vol. 110, n° 4, p. 298-306.

KUNUGI, T., SAKAI, T., SOMA, K. and SASAKI, Y. (August 1969) *Kinetics and Mechanism of Thermal Reaction of Ethylene*. Industrial and Engineering Chemistry, Fundamentals, vol. 8, n° 3, p. 374-383.

KUNUGI, T., SOMA, K. and SAKAI, T. (August 1970) *Thermal Reaction of Propylene*. Industrial and Engineering Chemist. . Fundamentals, vol. 9, n° 3, p. 319-324.

KURIAKOSE, A.K., WHEAT, T.A. and HANSON, A.J. (February 24th 1987) *Synthesis of Silicon Carbide*. CANMET Report n° MSL 87-28 (OP), presented at the Annual Meeting of the Canadian Ceramic Society, 19 p.

LAFLAMME, C. (avril 1988) *Production de composés aromatiques liquides à partir du gaz naturel, utilisant un réacteur à plasma*, mémoire de maîtrise ès sciences appliquées, spécialité génie chimique, Université de Sherbrooke, Sherbrooke, Québec, Canada, 219 p.

LANTAGNE, G., MARCOS, B. and CAYROL, B., (1988) *Computation of Complex Equilibria by Nonlinear Optimization*. Computer and Chemical Engineering, vol. 12, n° 6, p. 589-599.

LAYOKUN, S.K. and SLATER, D.H. (1979) *Mechanism and Kinetics of Propane Pyrolysis*. Industrial and Engineering Chemistry, Process, Design and Development, vol. 18, n° 2, p. 232-236.

LEE, W.-M. and YEH, C.-T. (April 1979) *Computer Simulation Studies of Ethane Pyrolysis in Shock-Tubes at 1206 K*. Journal of Physical Chemistry, vol. 83, no 7, p. 771-774.

LEMIEUX, P.F. and DeBROISSIA, M. (May 1976) *A New Modified Newton's Method*. Technical Report n° PFL-5-76, Université de Sherbrooke, Québec, Canada, 19 p.

MEYER, T.N., BECKER, A.J., EDD, J.F., SMITH, F.N. and LIU, J. (1987) *Plasma Synthesis of Ceramic Powders*, Eighth International Symposium on Plasma Chemistry, Tokyo, Japan, vol. 4, paper n° BVIII-01, p. 2006-2011.

MILLER, J.A., SMOOKE, M.D., GREEN, R.M. and KEE, R.J. (1983) *Kinetic Modelling of the Oxidation of Ammonia in Flames*, Combustion Science and Technology, vol. 34, p. 149-176.

MINATO, K. and FUKUDA, K. (1988) *Structure of Chemically Vapour Deposited Silicon Carbide for Coated Fuel Particles*, Journal of Materials Science, vol. 23, p. 699-706.

MITROFANOV, B., MAZZA, A., PFENDER, E., RONSHEIM, P. and TOTH, L.E. (1981) *d.c. Arc Plasma Titanium and Vanadium Compound Synthesis from Metal Powders and Gas Phase Non-metals*, Materials Science and Engineering, vol. 48, p. 21-26.

MULLINS, M.E. and RILEY, E. (March/April 1989) *The Effect of Carbon Morphology on the Combustion Synthesis of Titanium Carbide*, Journal of Materials Research, vol. 4, n° 2, p. 408-411.

MURAKAMI, H., YOSHIDA, T. and AKASHI, K. (1988) *High-Rate Thermal Plasma CVD of SiC*, Advanced Ceramic Materials, vol. 3, n° 4, p. 423-426.

MURTHY, M.K. (September 1985) *Advanced Ceramics, Technology Situation Report*, Office of Industrial Innovation, Department of Regional Industrial Expansion, Ottawa, Ontario, K1A 0H5, 176 p.

NEWMAN, C.G., RING, M.A. and O'NEIL, H.E. (1978) *Kinetics of the Silane and Silylene Decompositions under Shock-Tube Conditions*, Journal of the American Chemical Society, vol. 100, p. 5945-5946.

NISHINO, S., HAZUKI, Y., MATSUNAMI, H. and TANAKA, T. (December 1980) *Chemical Vapor Deposition of Single Crystalline β-SiC Films on Silicon Substrate with Sputtered SiC Intermediate Layer*, Journal of Electrochemical Society, vol. 127, n° 12, p. 2674-2680.

O'DONNEL, T., LEIPOLD, M. and HAGAN, M. (March 1978) *Compatibility Studies of Various Refractory Materials in Contact with Molten Silicon*, California, LSSA Project TASK Report n° 5101-53, Jet Propulsion Laboratory Publication 78-18.

PERRY'S Chemical Engineer's Handbook (1984) New York, 6e edition, edited by Robert H. Perry and Don W. Green, McGraw-Hill Co., p. 3-104 à 3-105.

PFEFFERLE, L.D. and CHURCHILL, S.W. (1986) *NO, Production from the Combustion of Ethane Doped with Ammonia in a Thermally Stabilized Plug Flow Burner*, Combustion, Science and Technology, vol. 49, p. 235-249.

RHODES, W.H. and NATANSOHN, S. (1989) *Powder for Advanced Structural Ceramics*, Ceramic Bulletin, vol. 68, n° 10, p. 1804-1812.

ROSS, D, GRANT, M.G.K. and CHAKLADER, A.C.D. (1988) *D.C. Arc Plasma Synthesis of SiC Powders*, Article presenté au Twenty seventh Annual Conference of Metallurgists, Montréal, Canada; Seul le résumé est disponible dans: Production and Proceeding of Fine Particles/The Metallurgical Society of CIM, vol. 7, Plumpton editor Pergamon Press, p. 872.

RUSKA, J., GAUCKLER, L.J., LORENZ, J. and REXER, H.U. (1979) *The Quantitative Calculation of SiC Polytypes from Measurements of X-Ray Diffraction Peak Intensities*, Journal of Materials Science, vol. 14, p. 2013-2017.

SARV, H. and CERNANSKY, N.P. (1989) *NO_x Formation from the Combustion of Monodisperse n-Heptane Sprays Doped with Fuel-Nitrogen Additives*, Combustion and Flames, vol. 76, p. 265-283.

SATYANARAYANA M.K. and KRISHNA R.K.V. (December 1976) *Ultrafine TaC Powders Prepared in a High Frequency Plasma*, Journal of Materials Science, vol. 11, n° 12, p. 2352-2354.

SAYCE, I.G. and SELTON, B. (1972) *Preparation of Ultrafine Refractory Powders Using the Liquid-Wall Furnace*, Special Ceramics, vol. 5, p. 157-173.

SCACE, R.I. and SLACK, G.A. (June 1959) *Solubility of Carbon in Silicon and Germanium*, The Journal of Chemical Physics, vol. 30, n° 6, p. 1151-1555.

SHAFFER, P.T.B. (March 1969) *A Review of the Structure of Silicon Carbide*, Acta Crystallographica, vol. B25, p. 477-488.

SHAH, A. and ETEMADI, K. (1987) *Thermal Plasma Synthesis of Aluminium Nitride*, Eighth International Symposium on Plasma Chemistry, Tokyo, vol. 8, paper n° P-160, p. 2071-2074.

SHREVE, R.N. (1967) *Chemical Process Industries*, New York, 3rd edition, McGraw-Hill Co., 905 p.

STRANG, G. (1980) *Linear Algebra and its Applications*, New York, 2nd edition, Academy Press, 414 p.

STROKE, F.G. (October 20th 1981) *Submicron Beta Silicon Carbide Powder and Sintered Articles of High Density Prepared Therefrom*, US Patent n° 4 295 890.

SUYAMA, Y., MARRA, R.M., HAGGERTY, J.S. and BOWEN, H.K. (1985) *Synthesis of Ultrafine SiC Powders by Laser-driven Gas Phase Reactions*, American Ceramic Society Bulletin, vol. 64, n° 10, p. 1356-1359.

TAKEDA, Y., NAKAMURA, K., MAEDA, K. and URA, M. (1986) *Effect of Elemental Additives on Densification, Microstructure, Strengh, and Thermal Conductivity of Silicon Carbide Ceramics*, Advanced Ceramic Materials, vol. 1, n° 2, p. 162-165.

TANZAWA, T. and GARDINER, W.C. Jr (1980) *Reaction Mechanism of the Homogeneous Thermal Decomposition of Acetylene*, Journal of Physical Chemistry, vol. 84, n° 3, p. 236-239.

TORTI, M.L., ALLIEGRO, R.A., RICHERSON, D.W., WASHBURN, M.E. and WEAVER, G.Q. (June 1973) *Silicon Nitride and Silicon Carbide for High-Temperature Engineering Applications*, Proceedings of the British Ceramic Society, Ceramics for Turbines and Other High Temperature Engineering Applications, D.J. Godfrey editor, Published by the British Ceramic Society, Stoke-on-Trent, n° 22, p. 129-146.

TRC (Thermodynamics Research Center) (1976) *Thermodynamics Tables Hydrocarbons, Project 44*, The Testas A&M University System Station, College Station, Texas, vol. VIII.

UNY, G. et MORLEVAT, J.-P. (1977) *Etude par diffraction rayons X et microscopie électronique à balayage du carbure de silicium pyrolytique des particules pour réacteurs à haute température*, Journal of Nuclear Materials, vol. 71, p. 140-149.

VERHOEVEN, J.D. (1986) *Scanning Electron Microscopy*, Metal Handbook, 9th edition, vol. 10: Material Characterization, American Society for Metal, p. 490-515.

VERMA, A.R. and KRISHNA, P. (1966) *Polymorphism and Polytypism in Crystals*, New York, John Wiley and Sons Inc, 341 p.

VOGT, G.J., VIGIL, R.S., NEWKIRK, L.R. and TRKULA, M. (1985) *Synthesis of Ultrafine Ceramic and Metallic Powders in a Thermal Argon RF Plasma*, Seventh International Symposium on Plasma Chemistry, Eindhoven, Netherlands, vol. 2, paper n° B-4-3, p. 668-673.

WALKER, D.E. Y. (1976) *Microstructural Studies of Fluidized-Bed β-Silicon Carbide*, Journal of Applied Crystallography, vol. 9, p. 470-475.

WARNATZ, J. (1984) *Chemistry of High Temperature Combustion of Alkanes up to Octane*, Twentieth Symposium (International) on Combustion / The Combustion Institute, Pittsburgh, Pennsylvania, p. 845-856.

WEI, G.C.-T. (July 1983) *Beta SiC Powders Produced by Carbothermic Reduction of Silica in a High-Temperature Rotary Furnace*, Journal of the American Ceramic Society, vol. 66, n° 7, p. C-111 to C-113.

WESTBROOK, C.K. and PITZ, W. (1984) *A Comprehensive Chemical Kinetic Reaction Mechanism for Oxidation and Pyrolysis of Propane and Propene*, Combustion, Science and Technology, vol. 37, p. 117-152.

YAJIMA, S. (1980) *Development of Ceramics, Especially Silicon Carbide Fibres, from Organosilicon Polymers by Heat Treatment*, Philosophical Transactions of the Royal Society of London, vol. A294, p. 419-426.

YAMADA, O., MIYAMOTO, Y. and KOIZUMI, M. (March/April 1986) *Self-Propagating High-Temperature Synthesis of the SiC*, Journal of Materials Research, vol. 1, n° 2, p. 275-279.

YOSHIDA, T., TAMOU, Y., EGUCHI, K. and AKASHI, K. (1985) *The Preparation of Ultrafine Si_3N_4 and SiC Powders in a Hybrid Plasma*, Eighth International Conference on Vaccum Metallurgy, Linz, Austria, p. 437-451.

ZWELL, L. and DANKO, A.W. (1975) *Applications of X-Ray Diffraction Methods to Quantitative Chemical Analysis*, Applied Spectroscopy Reviews, vol. 9, n° 2, p. 167-221.